BEILSTEINS

HANDBUCH DER ORGANISCHEN CHEMIE

VIERTE AUFLAGE

ZWEITES ERGÄNZUNGSWERK

ZWÖLFTER BAND

BEILSTEINS HANDBUCH DER ORGANISCHEN CHEMIE

VIERTE AUFLAGE

ZWEITES ERGÄNZUNGSWERK

DIE LITERATUR VON 1920—1929 UMFASSEND

HERAUSGEGEBEN UND BEARBEITET VON

FRIEDRICH RICHTER

ZWÖLFTER BAND

ALS ERGÄNZUNG DES ZWÖLFTEN BANDES DES HAUPTWERKES



BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
SPRINGER-VERLAG
1950

Friedrich Richter

unter Mitarbeit von

Günther Ammerlahn
Rudolf Ostertag

Hildegard Bärmann	Karl Grimm
Margarete Baumann	Hermann Homann
Erna Beger	Ursula Jacobshagen
Ernst Behrle	Maria Kobel
Ingrid Delitzsch	Elisabeth Materne
Annelotte Frölich	Karl Ott
Ilse Gaede	Hans Richter

Printed in Germany.

Inhalt.

Zweite Abteilung.

Isocyclische Verbindungen.

(Fortsetzung.)

IX. Amine

Verzeichnis der Kürzungen für die Literatur-Quellen.

Kürzung	Titel
A.	LIEBIGS Annalen der Chemie
Aarsskr. Veterin.-Landboh.	Kongelige Veterinaer- og Landbohøjskole: Aarsskrift
Abh. Ges. Wiss. Göttingen	Abhandlungen der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-physikalische Klasse
Abh. Kenntnis Kohle	Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle
Abh. preuß. Akad.	Abhandlungen der Preußischen Akademie der Wissenschaften, Physikalisch-mathematische Klasse
Abh. sächs. Akad.	Abhandlungen der Mathematisch-physischen Klasse der Sächsischen Akademie der Wissenschaften
A. ch.	Annales de Chimie
Acta Acad. Abo.	Acta Academiae Aboensis, Ser. B: Mathematica et Physica
Acta chem. Szeged	Acta Litterarum ac Scientiarum Regiae Universitatis Hungaricae Francisco-Josephinae: Acta Chemica, Mineralogica et Physica. Szeged
Acta Comment. Univ. dorpat.	Acta et Commentationes Universitatis Dorpatensis
Acta latviens. Chem.	Acta Universitatis Latviensis, Chem. Serie
Acta Lit. Sci. Szeged, Sect. Med.	Acta Litterarum ac Scientiarum Regiae Universitatis Hungaricae Francisco-Josephinae, Sectio Medicorum. Szeged
Acta med. scand.	Acta Medica Scandinavica
Acta physicoch.	Acta Physicochimica U.R.S.S.
Acta phys. polon.	Acta Physica Polonica
Acta phytoch.	Acta Phytochimica, Tokyo
Acta Polon. pharm.	Acta Poloniae Pharmaceutica
Acta Sch. med. Univ. Kioto	Acta Scholae Medicinalis Universitatis Imperialis in Kioto
Acta Soc. Sci. fenn.	Acta Societatis Scientiarum Fennicae
Am.	American Chemical Journal
Am. Dyest. Rep.	American Dyestuff Reporter
Am. J. Bot.	American Journal of Botany
Am. J. Cancer	American Journal of Cancer
Am. J. Diseases Child.	American Journal of Diseases of Children
Am. J. Hyg.	American Journal of Hygiene
Am. J. med. Sci.	American Journal of the Medical Sciences
Am. J. Pharm.	American Journal of Pharmacy
Am. J. Physiol.	American Journal of Physiology
Am. J. publ. Health	American Journal of Public Health
Am. J. Sci.	American Journal of Science
Am. Perfumer	American Perfumer and Essential Oil Review
Am. Petr. Inst. Quart.	American Petroleum Institute Quarterly
Am. Soc.	Journal of the American Chemical Society
Anal. Min. România	Analele Minelor din România. Annales des Mines de Roumanie
Analyst	Analyst. Cambridge
An. Asoc. quím. arg.	Anales de la Asociación Química Argentina
An. Farm. Bioquim.	Anales de Farmacia y Bioquímica. Buenos Aires
Ang. Ch.	Angewandte Chemie
Anilinokr. Promyšl.	Anilinokrasočnaja Promyšlennost' < russ. >
Ann. Acad. Sci. fenn.	Annales Academiae Scientiarum Fennicae
Ann. agron.	Annales Agronomiques
Ann. appl. Biol.	Annals of Applied Biology
Ann. Botany	Annals of Botany
Ann. Brass. Dist.	Annales de la Brasserie et de la Distillerie

Kürzung	Titel
Ann. Chim. anal.	Annales de Chimie Analytique
Ann. Chim. anal. appl.	Annales de Chimie Analytique et de Chimie Appliquée
Ann. Chim. applic.	Annali di Chimica Applicata
Ann. Chim. farm.	Annali di Chimica Farmaceutica (Beilage zu Farmacista Italiano)
Ann. Falsificat.	Annales des Falsifications
Ann. Fermentat.	Annales des Fermentations
Ann. Inst. Pasteur	Annales de l'Institut Pasteur
Ann. internal Med.	Annals of Internal Medicine. Philadelphia
Ann. Off. Combust. liq.	Annales de l'Office National des Combustibles Liquides
Ann. Phys.	Annalen der Physik
Ann. Physiol. Physicoch. biol.	Annales de Physiologie et de Physicochimie Biologique
Ann. Physique	Annales de Physique
Ann. Rep. Progr. appl. Chem.	Annual Reports of the Society of Chemical Industry on the Progress of applied Chemistry
Ann. Rep. Progr. Chem.	Annual Reports on the Progress of Chemistry
Ann. Sci. agron. franç. étr.	Annales de la Science Agronomique Française et Étrangère
Ann. scient. Univ. Jassy	Annales Scientifiques de l'Université de Jassy
Ann. Sci. nat. Bot.	Annales des Sciences Naturelles, Botanique
Ann. Soc. scient. Bruxelles	Annales de la Société Scientifique de Bruxelles
Ann. Sperim. agrar.	Annali della Sperimentazione Agraria
Ann. Surv. am. Chem.	Annual Survey of American Chemistry
Ann. Univ. fenn. Abo.	Annales Universitatis Fennicae Aboensis
Ann. Zymol.	Annales de Zymologie
An. Soc. cient. arg.	Anales de la Sociedad Cientifíca Argentina
An. Soc. españ.	Anales de la Sociedad Española de Física y Química
An. Soc. quím. arg.	Anales de la Sociedad Química Argentina
Anz. Akad. Krakau	Anzeiger der Akademie der Wissenschaften in Krakau, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse
Anz. Akad. Wien	Anzeiger der Akademie der Wissenschaften in Wien, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse
A. P.	Amerikanisches Patent
Apoth.-Ztg.	Apotheker-Zeitung
Ar.	Archiv der Pharmazie [und Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft]
Arb. biol. Reichsanst.	Arbeiten aus der Biologischen Reichsanstalt für Land- und Forstwirtschaft zu Berlin-Dahlem
Arb. dtsch. Landw.-Ges.	Arbeiten der Deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft
Arb. Gesundh.-Amt	Arbeiten aus dem Reichsgesundheits-Amte
Arb. med. Fak. Okayama	Arbeiten aus der Medizinischen Fakultät Okayama
Arb. Staatsinst. exp. Therap.	Arbeiten aus dem Staatsinstitut für experimentelle Therapie und dem Georg Speyer-Haus in Frankfurt a. M.
Arch. biol. Nauk	Archiv Biologičeskich Nauk ⟨russ.⟩. Archives des Sciences Biologiques
Arch. Dermatol.	Archiv für Dermatologie und Syphilis
Arch. Farmacol. sperim.	Archivio di Farmacologia Sperimentale e Scienze Affini
Arch. Fisiol.	Archivio di Fisiologia. Firenze
Arch. Gewerbe-Path.	Archiv für Gewerbepathologie und Gewerbehygiene
Arch. Hyg. Bakt.	Archiv für Hygiene und Bakteriologie
Arch. internal Med.	Archives of Internal Medicine. Chicago
Arch. int. Pharmacod.	Archives Internationales de Pharmacodynamie et de Thérapie
Arch. int. Physiol.	Archives Internationales de Physiologie
Arch. Ist. biochim. ital.	Archivio dello Istituto Biochimico Italiano
Archiwum Chem. Farm.	Archiwum Chemji i Farmacji. Warschau
Arch. Kinderheilk.	Archiv für Kinderheilkunde
Arch. Math. Naturvid.	Archiv for Mathematik og Naturvidenskab
Arch. Mikrobiol.	Archiv für Mikrobiologie
Arch. mikrosk. Anat.	Archiv für Mikroskopische Anatomie
Arch. néerl. Physiol.	Archives Néerlandaises de Physiologie de l'Homme et des Animaux

Kürzung	Titel
Arch. néerl. Sci. exactes	Archives Néerlandaises des Sciences Exactes et Naturelles, Serie III A: Sciences Exactes
Arch. Path.	Archives of Pathology
Arch. Patol. Clin.	Archivio di Patologia e Clinica Medica
Arch. Pharm. Chemi	Archiv for Pharmaci og Chemi. Kopenhagen
Arch. Phys. biol.	Archives de Physique Biologique
Arch. Physiol.	Archiv für Anatomie und Physiologie
Arch. Rubbercult. Nederl.-Indië	Archief voor de Rubbercultuur in Nederlandsch-Indië
Arch. Schiffshyg.	Archiv für Schiffs- und Tropenhygiene
Arch. Sci. biol.	Archivio di Scienze Biologiche
Arch. Sci. phys. nat.	Archives des Sciences Physiques et Naturelles. Genf
Arch. Tierheilk.	Archiv für Wissenschaftliche und Praktische Tierheilkunde
Arch. Verdauungskr.	Archiv für Verdauungskrankheiten, Stoffwechselpathologie und Diätetik
Arh. Hem. Farm.	Arhiv za Hemiju i Farmaciju. Archives de Chimie et de Pharmacie. Zagreb
Arh. Hem. Tehn.	Arhiv za Hemiju i Tehnologiju. Archives de Chimie et de Technologie. Zagreb
Ark. Kemi	Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi
Ar. Pth.	[NAUNYN-SCHMIEDEBERGS] Archiv für Experimentelle Pathologie und Pharmakologie
Astrophys. J.	Astrophysical Journal
Atti Accad. Torino	Atti della Reale Accademia delle Scienze di Torino, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali
Atti Congr. naz. Chim. ind.	Atti del Congresso Nazionale di Chimica Industriale
Atti Congr. naz. Chim. pura appl.	Atti del Congresso Nazionale di Chimica Pura ed Applicata
Atti Ist. veneto	Atti del Reale Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti, Parte II: Scienze Matematiche e Naturali
Australas. J. Pharm.	Australasian Journal of Pharmacy. Melbourne
Austral. chem. Inst. J. Pr.	Australian Chemical Institute Journal and Proceedings
Austral. J. Biol. med. Sci.	Australian Journal of Experimental Biology and Medical Science
Austral. Sci. Abstr.	Australian Science Abstracts
Avh. norske Vid.-Akad.	Avhandlinger utgitt av det Norske Videnskaps-Akademi i Oslo, Matematisk-naturvidenskapelig Klasse
B.	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft; ab 1947 Chemische Berichte
Beitr. Physiol.	Beiträge zur Physiologie
Ber. dtsch. bot. Ges.	Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft
Ber. dtsch. pharm. Ges.	Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft
Ber. Forsch.-Inst. čsl. Zuckerind.	Bericht des Forschungsinstitutes der Čechoslovakischen Zuckerindustrie
Ber. Ges. Kohlentech.	Berichte der Gesellschaft für Kohlentechnik (Dortmund-Eving)
Ber. Ohara-Inst.	Berichte des Ohara-Instituts für Landwirtschaftliche Forschungen in Kurashiki, Provinz Okayama, Japan
Ber. Physiol.	Berichte über die gesamte Physiologie und Experimentelle Pharmakologie = Berichte über die gesamte Biologie, Abt. B
Ber. Roure-Bertrand	Wissenschaftliche und Industrielle Berichte von ROURE-BERTRAND Fils. Grasse
Ber. sächs. Akad.	Berichte über die Verhandlungen der Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig, Mathematisch-physische Klasse
Ber. Schimmel	Bericht von Schimmel & Co. Miltitz b. Leipzig über Ätherische Öle, Riechstoffe usw.
Ber. schweiz. bot. Ges.	Berichte der Schweizerischen Botanischen Gesellschaft
Ber. wiss. Biol.	Berichte über die Wissenschaftliche Biologie = Berichte über die gesamte Biologie, Abt. A
Biochem. J.	Biochemical Journal
Biochem. Prepar.	Biochemical Preparations, New York

Kürzung	Titel
Biochimija	Biochimija ⟨russ.⟩. Biochimia
Biochim. Terap. sperim.	Biochimica e Terapia Sperimentale
Biol. Bl.	Biological Bulletin
Biol. Medd. danske Vid. Selsk.	Biologiske Meddelelser udgivne af det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab
Biol. Rev. Cambridge	Biological Reviews of the Cambridge Philosophical Society
Biol. Ž.	Biologičeskij Žurnal ⟨russ.⟩ [Zeitschrift für Biologie. Journal de Biologie. Biologicheskij Zhurnal]
Bio. Z.	Biochemische Zeitschrift
Bl.	Bulletin de la Société Chimique de France
Bl. Acad. Belgique	Academie Royale de Belgique: Bulletins de la Classe des Sciences
Bl. Acad. Cracovie	Bulletin International de l'Academie des Sciences de Cracovie, Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles. 1918
Bl. Acad. polon.	Bulletin International de l'Académie Polonaise des Sciences et des Lettres, Classe des Sciences Mathematiques et Naturelles
Bl. Acad. yougosl.	Bulletin International de l'Académie Yougoslave des Sciences et des Beaux-Arts, Classe des Sciences Mathem. et Naturelles
Bl. agric. chem. Soc. Japan	Bulletin of the Agricultural Chemical Society of Japan
Bl. am. Inst. Mining Eng.	Bulletin of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers
Bl. am. phys. Soc.	Bulletin of the American Physical Society
Bl. Assoc. belge Chimistes	Bulletin de l'Association Belge des Chimistes
Bl. Assoc. Chimistes	Bulletin de l'Association des Chimistes. Paris
Bl. Assoc. Chimistes Sucr. Dist.	Bulletin de l'Association des Chimistes de Sucrerie et de Distillerie de France et des Colonies
Bl. Assoc. Techniciens Pétr.	Bulletin de l'Association Française des Techniciens du Pétrole
Bl. biol. France Belg.	Bulletin Biologique de la France et de la Belgique
Bl. Biol. Méd. URSS	Bulletin de Biologie et de Médecine Expérimentale de l'URSS
Bl. Bur. Mines	Bureau of Mines: Bulletin. Washington
Bl. Bur. Plant Ind.	US. Department of Agriculture, Bureau of Plant Industry, Washington Bulletin
Bl. chem. Soc. Japan	Bulletin of the Chemical Society of Japan
Bl. imp. Inst.	Bulletin of the Imperial Institute. London
Bl. Inst. Fermentat. Gand	Bulletin de l'Association des Anciens Elèves de l'Institut Supérieur des Fermentations de Gand
Bl. Inst. Pin	Bulletin de l'Institut du Pin
Bl. Inst. Refrig.	Bulletin of the International Institute of Refrigeration
Bl. Jardin bot. Buit.	Bulletin du Jardin Botanique de Buitenzorg
Bl. Johns Hopkins Hosp.	Bulletin of the Johns Hopkins Hospital
Bl. Mat. grasses Marseille	Bulletin des Matières Grasses de l'Institut Colonial de Marseille
Bl. nation. Res. Coun.	Bulletin of the National Research Council
Bl. phys. chem. Res. Tokyo	Bulletin of the Institute of Physical and Chemical Research. Abstracts. Tokyo
Bl. Roure-Bertrand	Bulletin Scientifique et Industriel de la Maison Roure-Bertrand Fils de Grasse
Bl. Sci. pharmacol.	Bulletin des Sciences Pharmacologiques
Bl. Sect. scient. Acad. roum.	Bulletin de la Section Scientifique de l'Académie Roumaine
Bl. Soc. chim. Belg.	Bulletin de la Société Chimique de Belgique
Bl. Soc. Chim. biol.	Bulletin de la Société de Chimie Biologique
Bl. Soc. Chim. ind.	Bulletin de la Société de Chimie Industrielle
Bl. Soc. franç. Min.	Bulletin de la Société Française de Mineralogie
Bl. Soc. franç. Phot.	Bulletin de la Société Française de Photographie et de Cinématographie
Bl. Soc. ind. Mulh.	Bulletin de la Société Industrielle de Mulhouse
Bl. Soc. mycolog.	Bulletin de la Société Mycologique de France

Kürzung	Titel
Bl. Soc. Natural. Moscou	Bulletin de la Société des Naturalistes de Moscou [Bjulleten Moskovskogo Obščestva Ispytatelej Prirody ⟨russ.⟩]
Bl. Soc. neuchâtel. Sci. nat.	Bulletin de la Société Neuchâteloise des Sciences Naturelles
Bl. Soc. roum. Phys.	Bulletin de la Société Roumaine de Physique
Bl. Soc. Sci. Poznań	Bulletin de la Société des Amis des Sciences de Poznań
Bl. Soc. vaud. Sci.	Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Bl. Trav. Pharm. Bordeaux	Bulletin des Travaux de la Société de Pharmacie de Bordeaux
Bl. Wagner Inst. Sci. Philad.	Bulletin of the Wagner Free Institute of Science, Philadelphia
Bodenk. Pflanzenernähr.	Bodenkunde und Pflanzenernährung
Bol. Inst. Med. exp. Cáncer	Boletín del Instituto de Medicina Experimental para el Estudio y Tratamiento del Cáncer, Buenos Aires
Boll. Assoc. ital. Ind.	Bolletino dell' Associazione Italiana delle Industrie, dello Zucchero e dell'Alcool
Boll. chim.-farm.	Bolletino Chimico-farmaceutico
Boll. Soc. ital. Biol.	Bollettino della Società Italiana di Biologia Sperimentale
Boll. Soc. Natural. Napoli	Bollettino della Società dei Naturalisti in Napoli
Bot. Arch.	Botanisches Archiv
Bot. Gaz.	Botanical Gazette
Bot. Rev.	Botanical Review
B. Ph. P.	Beiträge zur Chemischen Physiologie und Pathologie
Brauer-Hopfen-Ztg.	Allgemeine Brauer- und Hopfenzeitung
Braunk.	Braunkohle
Bräuer-D'Ans	Fortschritte in der Anorganisch-chemischen Industrie ... Herausg. von A. BRÄUER u. J. D'ANS
Brennstoffch.	Brennstoff-Chemie
Brit. J. exp. Biol.	British Journal of Experimental Biology
Brit. J. exp. Path.	British Journal of Experimental Pathology
Brit. med. J.	British Medical Journal
Bulet.	Buletinul de Chimie Pură și Aplicată al Societății Române de Chimie
Bulet. Cluj	Buletinul Societății de Științe din Cluj
Bulet. Soc. chim. România	Buletinul Societății de Chimie din România
Bur. Stand. J. Res.	Bureau of Standards. Journal of Research
C.	Chemisches Zentralblatt
Canad. Chem. Met.	Canadian Chemistry and Metallurgy
Canad. J. Res.	Canadian Journal of Research
Caoutch. Guttap.	Caoutchouc et Guttapercha
Č. čsl. Lékárn.	Časopis Československého Lékárnictva
Cell. Ind. Tokyo	Cellulose Industry. Journal of the Cellulose Institute, Tokyo
Cellulosech.	Cellulosechemie
Cereal Chem.	Cereal Chemistry
Ceylon J. Sci.	Ceylon Journal of Science
Chaleur Ind.	Chaleur et Industrie
Ch. Apparatur	Chemische Apparatur
Chem. Abstr.	Chemical Abstracts
Chem. Age London	Chemical Age. London
Chem. Age N.Y.	Chemical Age New York
Chem.-Analyst.	Chemist-Analyst
Chem. and Ind.	Chemistry and Industry
Chem. Bl. Chicago	Chemical Bulletin. Chicago
Chem. China	Chemistry (China)
Chem. Color Oil Rec.	Chemical, Color & Oil Record
Chemicals	Chemicals. New York
Chem. Listy	Chemické Listy pro Vědu a Průmysl. Prag
Chem. met. Eng.	Chemical and Metallurgical Engineering
Chem. N.	Chemical News and Journal of Industrial Science

Kürzung	Titel
Chem. Obzor	Chemický Obzor. Prag
Chem. Record-Age	Chemical Record-Age
Chem. Res. spec. Rep.	Department of Scientific and Industrial Research; Chemical Research: Special Reports
Chem. Reviews	Chemical Reviews. Baltimore
Chem. Trade J.	Chemical Trade Journal and Chemical Engineer
Chem. Weekb.	Chemisch Weekblad
Ch. Fab.	Chemische Fabrik
Ch. I.	Chemische Industrie
Chim. et Ind.	Chimie et Industrie. Paris
Chim.-farm. Promyšl.	Chimiko-farmacevtičeskaja Promyšlennost' ⟨russ.⟩
Chimica e Ind.	Chimica e L'Industria. Mailand (Chimica e industria, São Paulo siehe Quimica e industria)
Chim. tverd. Topl.	Chimija Tverdogo Topliva ⟨russ.⟩
Chin. J. Physiol.	Chinese Journal of Physiology
Ch. Rdsch. Mitteleur. Balkan	Chemische Rundschau für Mitteleuropa und den Balkan
Ch. Tech.	Chemische Technik
Ch. Umschau Fette	Chemische Umschau auf dem Gebiet der Fette, Öle, Wachse und Harze
Ch. Z.	Chemiker-Zeitung
Ch. Zelle Gewebe	Chemie der Zelle und Gewebe
Collect. Trav. chim. Tchécosl.	Collection des Travaux Chimiques de Tchécoslovaquie
Collegium	Collegium. Darmstadt
Colloid Symp. Mon.	Colloid Symposium Monograph
Comment. biol. Helsingfors	Societas Scientiarum Fennica: Commentationes Biologicae. Helsingfors
Comment. phys.-math. Helsingfors	Societas Scientiarum Fennica: Commentationes Physico-mathematicae. Helsingfors
Contrib. Boyce Thompson Inst.	Contributions from Boyce Thompson Institute
Contrib. Estudio Cienc. fis. La Plata	Universidad Nacional de la Plata: Contribución al Estudio de las Ciencias físicas y matemáticas
C. r.	Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences
C. r. Conf. int. Chim.	Comptes Rendus de la Conférence de l'Union Internationale de la Chimie
C. r. Congr. Chim. ind.	Congrès de Chimie Industrielle. Comptes Rendus
C. r. Doklady	Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S.
C. r. Soc. Biol.	Comptes Rendus des Séances de la Société de Biologie
C. r. Soc. Phys. Genève	Compte rendu des Séances de la Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
C. r. Trav. Carlsberg	Comptes Rendus des Travaux du Laboratoire Carlsberg
Cuir tech.	Cuir Technique. Paris
Curr. Sci.	Current Science. Bangalore
Danske Vid. Selsk. Skr.	Kongelige Danske Videnskabernes Selskabs Skrifter, Naturvidenskabelig og Mathematisk Afdeling
Dansk Tidskr. Farm.	Dansk Tidsskrift for Farmaci
Desinf.	Desinfektion. Berlin
Doklady Akad. S.S.S.R.	Doklady Akademii Nauk S.S.S.R. ⟨russ.⟩ [Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'Union des Républiques Soviétiques Socialistes]
Doklady ross. Akad.	Doklady Rossijskoj Akademii Nauk ⟨russ.⟩ [Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Russie]
D.R.P.	Deutsches Reichspatent
Dtsch. Apoth.-Ztg.	Deutsche Apotheker-Zeitung
Dtsch. Arch. klin. Med.	Deutsches Archiv für Klinische Medizin
Dtsch. Essigind.	Deutsche Essigindustrie
Dtsch. Färber-Ztg.	Deutsche Färber-Zeitung

Kürzung	Titel
Dtsch. med. Wschr.	Deutsche Medizinische Wochenschrift
Dtsch. Parf.-Ztg.	Deutsche Parfümeriezeitung
Dtsch. tierärztl. Wschr.	Deutsche tierärztliche Wochenschrift
Dtsch. Wollengew.	Deutsches Wollen-Gewerbe
Dtsch. Z. ger. Med.	Deutsche Zeitschrift für die gesamte Gerichtliche Medizin
Dtsch. Zuckerind.	Deutsche Zuckerindustrie. Berlin
Dublin J. med. Sci.	Dublin Journal of Medical Science
Dyer, Calico Printer	Dyer, Calico Printer, Bleacher, Finisher and Textile Review
Dyer, Text. Printer	Dyer, Textile Printer, Bleacher and Finisher
Electrotech. J.	Electrotechnical Journal. Tokyo
Endocrin.	Endocrinology. Boston, Mass.
Eng.	Engineering. London
Eng. Mining J.	Engineering and Mining Journal
Eng. Mining J.-Press	Engineering and Mining Journal-Press
Eng. Mining Wd.	Engineering and Mining World
E. P.	Englisches Patent
Enzymol.	Enzymologia. Holland
Erdöl Teer	Erdöl und Teer
Ergebn. Enzymf.	Ergebnisse der Enzymforschung
Ergebn. exakt. Naturwiss.	Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften
Ergebn. Physiol.	Ergebnisse der Physiologie, Biologischen Chemie und Experimentellen Pharmakologie
Ergebn. Vitamin-Hormonf.	Ergebnisse der Vitamin- und Hormonforschung
Ernährg. Pfl.	Ernährung der Pflanze
Exp. Stat. Rec.	U. S. Department of Agriculture: Experiment Station Record
Farben-Ztg.	Farben-Zeitung
Farmacista ital.	Farmacista Italiano
Farmac. Ž. Charkov	Farmacevtičeskij Žurnal. Chaŕkov < russ. >
Farm. i Farmakol.	Farmacija i Farmakologija < russ. >
Faserst. Spinnpf.	Faserstoffe und Spinnpflanzen
Fermentf.	Fermentforschung
Fettch. Umschau	Fettchemische Umschau
Fette Seifen	Fette und Seifen
Finska Kemistsamf. Medd.	Finska Kemistsamfundets Meddelanden [Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja]
Fiziol. Ž.	Fiziologičeskij Žurnal S.S.S.R. < russ. > [Journal of Physiology of U.S.S.R.]
Flora	Flora oder Allgemeine Botanische Zeitung
Fol. endocrin. japon.	Folia Endocrinologica Japonica
Fol. pharmacol. japon.	Folia Pharmacologica Japonica
Food Manuf.	Food Manufacture
Forh. norske Vidensk. Selsk.	Kongelige Norske Videnskabers Selskabs Forhandlinger
Forschg. Milchwirtsch. Molkereiw.	Forschungen auf dem Gebiete der Milchwirtschaft und des Molkereiwesens
Forschungsd.	Forschungsdienst
Fortsch. Ch. org. Naturst.	Fortschritte der Chemie Organischer Naturstoffe
Fortsch. Ch. Phys.	Fortschritte der Chemie, Physik und Physikalischen Chemie
Fortsch. Landw.	Fortschritte der Landwirtschaft. Wien
Fortsch. Med.	Fortschritte der Medizin. Berlin
Fortsch. Min.	Fortschritte der Mineralogie, Kristallographie und Petrographie
Fortsch. Therap.	Fortschritte der Therapie
F. P.	Französisches Patent
Fr.	Zeitschrift für Analytische Chemie < begründet von FRESENIUS >
Frdl.	Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige. Begonnen von P. FRIEDLÄNDER, fortgeführt von H. E. FIERZ-DAVID

Kürzung	Titel
Fruit Prod. J.	Fruit Products Journal
Fuel	Fuel in Science and Practice
Fukuoka Acta med.	Fukuoka Acta Medica
G.	Gazzetta Chimica Italiana
Gas J.	Gas Journal. London
Gas-Wasserfach	Gas- und Wasserfach
Geneesk. Tijdsch. Nederl.-Indië	Geneeskundig Tijdschrift voor Nederlandsch-Indië
Gesundh.-Ing.	Gesundheitsingenieur
Giorn. Biol. appl.	Giornale di Biologia Applicata all Industria Chimica
Giorn. Biol. ind.	Giornale di Biologia Industriale, Agraria ed Alimentare
Giorn. Chim. ind. appl.	Giornale di Chimica Industriale ed Applicata
Giorn. Farm. Chim.	Giornale di Farmacia, di Chimica e di Scienze Affini
Glasnik chem. Društva Jugosl.	Glasnik Chemiskog Društva Kral'evine Jugoslavije [Bulletin de la Société Chimique du Royaume de Yougoslavie]
Glückauf	Glückauf
Godišnik Univ. Sofia	Godišnik na Sofijskija Universitet [Annuaire de l'Université de Sofia; Faculté Physicomathématique]
Gummi-Ztg.	Gummi-Zeitung
H.	HOPPE-SEYLERS Zeitschrift für Physiologische Chemie
Halle Cuirs Spl.	La Halle aux Cuirs Supplément technique mensuel
Heil-Gewürz-Pfl.	Heil- und Gewürz-Pflanzen
Helv.	Helvetica Chimica Acta
Helv. phys. Acta	Helvetica Physica Acta
Het Gas	Het Gas Holland
Hvalrådets Skr.	Norske Videnskaps-Akademi i Oslo: Hvalrådets Skrifter. Scientific Results of Marine Biological Research
Ind. Chemist	Industrial Chemist and Chemical Manufacturer
Ind. chimica	L'Industria Chimica. Il Notiziario Chimico-industriale
Ind. chimique	L'Industrie Chimique
Ind. eng. Chem.	Industrial and Engineering Chemistry. Industrial Edition
Ind. eng. Chem. Anal.	,, ,, ,, ,, Analytical Edition
Ind. eng. Chem. News	,, ,, ,, ,, News Edition
Indian Forest Rec.	Indian Forest Records
Indian J. med. Res.	Indian Journal of Medical Research
Indian J. Phys.	Indian Journal of Physics and Proceedings of the Indian Association for the Cultivation of Science
Indian med. Gaz.	Indian Medical Gazette
India Rubber J.	India Rubber Journal
Ind. saccarif. ital.	L'Industria Saccarifera Italiana
Ing. Chimiste	L'Ingénieur Chimiste. Brüssel
Ing. Vet.-Akad. Handl.	Ingeniörsvetenskapsakademiens Handlingar
Iowa Coll. J.	Iowa State College Journal of Science
Ir. J. med. Sci.	Irish Journal of Medical Science
Iron Age	Iron Age
Izv. Akad. S.S.S.R.	Izvestija Akademii Nauk S.S.S.R. ⟨russ.⟩ [Bulletin de l'Académie des Sciences de l'U.S.S.R. Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles]
Izv. biol. Inst. Perm. Univ.	Izvestija Biologičeskogo Naučno-izsledovatel'skogo Instituta i Biologičeskoj Stancii pri Permskom Gosudarstvennom Universitete ⟨russ.⟩ [Bulletin de l'Institut des Recherches Biologiques et de la Station Biologique a l'Université de Perm]
Izv. imp. Akad. Petrog.	Izvestija Imperatorskoj Akademii Nauk ⟨russ.⟩ [Bulletin de l'Académie Imp. des Sciences. Petrograd]
Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.	Izvestija Instituta Fiziko-chimičeskogo Analiza ⟨russ.⟩ [Annales de l'Institut d'Analyse Physico-chimique]

Kürzung	Titel
Izv. Inst. Platiny	Izvestija Instituta po Izučeniju Platiny ⟨russ.⟩ [Annales de l'Institut du Platine]
Izv. Ivanovo-Voznesensk. politech. Inst.	Izvestija Ivanovo-Voznesenskogo Politechničeskogo Instituta ⟨russ.⟩ [Bulletin de l'Institut Polytechnique à Ivanovo-Vosniesensk]
Izv. jugosl. Akad.	Jugoslavenska Akademija Znanosti i Umjetnosti u Zagrebu: Izvješća o Raspravama Mat.-prirodoslovnoga Razreda [Académie des Sciences et des Arts des Slaves de Sud de Zagreb: Bulletin des Travaux de la Classe Mathématique et Naturelle]
Izv. ross. Akad.	Izvestija Rossijskoj Akademii Nauk ⟨russ.⟩ [Bulletin de l'Académie des Sciences de Russie]
Izv. Sektora fiz.-chim. Anal.	Akademija Nauk S.S.S.R., Institut Obščej i Neorganičeskoj Chimii: Izvestija Sektora Fiziko-chimičeskogo Analiza ⟨russ.⟩ [Institut de Chimie Générale: Annales du Secteur d'Analyse Physico-chimique]
Izv. teplotech. Inst.	Izvestija Teplotechničeskogo Instituta ⟨russ.⟩
Izv. ural. politech. Inst.	Izvestija Uralskogo Politechničeskogo Instituta ⟨russ.⟩ [Annales de l'Institut Polytechnique de l'Oural
J.	⟨LIEBIG-KOPPS⟩ Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie
J. agric. chem. Soc. Japan	Journal of the Agricultural Chemical Society of Japan. Abstracts
J. agric. Res.	Journal of Agricultural Research
J. agric. Sci.	Journal of Agricultural Science
J. am. Leather Chem. Assoc.	Jou nal of the American Leather Chemists' Association
J. am. med. Assoc.	Journal of the American Medical Association
J. am. pharm. Assoc.	Journal of the American Pharmaceutical Association
Japan. J. Chem.	Japanese Journal of Chemistry
Japan. J. med. Sci.	Japanese Journal of Medical Sciences
Japan. J. Phys.	Japanese Journal of Physics
Japan med. Wd.	Japan Medical World
J. asiat. Soc. Bengal	Journal of the Asiatic Society of Bengal, Science
J. Assoc. agric. Chemists	Journal of the Association of Official Agricultural Chemists
J. Bacteriol.	Journal of Bacteriology. Baltimore
Jber. chem.-tech. Reichsanst.	Jahresbericht der Chemisch-technischen Reichsanstalt
Jber. Pharm.	Jahresbericht der Pharmazie
J. Biochem. Tokyo	Journal of Biochemistry. Japan
J. biol. Chem.	Journal of Biological Chemistry. Baltimore
J. Bioph. Tokyo	Journal of Biophysics. Tokyo
Jb. Radioakt. Elektr.	Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik
Jb. wiss. Bot.	Jahrbücher für Wissenschaftliche Botanik
J. Cancer Res.	Journal of Cancer Research
J. chem. Educ.	Journal of Chemical Education
J. chem. Eng. China	Journal of Chemical Engineering. China
J. Chemotherapy Therap.	Journal of Chemotherapy and Advanced Therapeutics
J. chem. Physics	Journal of Chemical Physics. New York
J. chem. Soc. Japan	Journal of the Chemical Society of Japan
J. Chim. phys.	Journal de Chimie Physique
J. chin. chem. Soc.	Journal of the Chinese Chemical Society
J. Coll. Agric. Univ. Tokyo	Journal of the College of Agriculture, Tokyo Imperial University
J.Coll.Eng.TokyoUniv.	Journal of the College of Engineering, Tokyo Imperial University
J.Coll.Sci.Univ.Tokyo	Journal of the College of Science, Imperial University of Tokyo
J. Dairy Res.	Journal of Dairy Research. London
J. Dairy Sci.	Journal of Dairy Science
J. Departm. Agric. Kyushu Univ.	Journal of the Department of Agriculture, Kyushu Imperial University
J. exp. Biol.	Journal of Experimental Biology

Kürzung	Titel
J. exp. Medicine	Journal of Experimental Medicine
J. Fabr. Sucre	Journal des Fabricants de Sucre
J. Fac. Eng. Tokyo Univ.	Journal of the Faculty of Engineering, Tokyo Imperial University
J. Fac. Sci. Hokkaido	Journal of the Faculty of Science, Hokkaido Imperial University
J. Fac. Sci. Univ. Tokyo	Journal of the Faculty of Science, Imperial University of Tokyo
J. Franklin Inst.	Journal of the Franklin Institute
J. Fuel Soc. Japan	Journal of the Fuel Society of Japan
J. Gasbel.	Journal für Gasbeleuchtung und Verwandte Beleuchtungsarten sowie für Wasserversorgung
J. gen. Physiol.	Journal of General Physiology. Baltimore
J. Hyg.	Journal of Hygiene. London
J. Immunol.	Journal of Immunology
J. ind. eng. Chem.	Journal of Industrial and Engineering Chemistry
J. ind. Hyg.	Journal of Industrial Hygiene and Toxicology
J. indian chem. Soc.	Journal of the Indian Chemical Society
J. indian chem. Soc. News	Journal of the Indian Chemical Society; Industrial and News Edition
J. indian Inst. Sci.	Journal of the Indian Institute of Science
J. infect. Diseases	Journal of Infectious Diseases
J. Inst. Brewing	Journal of the Institute of Brewing
J. Inst. Petr. Technol.	Journal of the Institution of Petroleum Technologists
J. Labor. clin. Med.	Journal of Laboratory and Clinical Medicine
J. Landw.	Journal für Landwirtschaft
J. makromol. Ch.	Journal für makromolekulare Chemie
J. Med. Bordeaux	Journal de Médecine de Bordeaux et du Sud-Ouest
J. metabol. Res.	Journal of Metabolic Research
J. Nutrit.	Journal of Nutrition
J. Oil Col. Chem. Assoc.	Journal of the Oil and Colour Chemists' Association
J. Oil Fat Ind.	Journal of Oil and Fat Industries
J. opt. Soc. Am.	Journal of the Optical Society of America
J. org. Chem.	Journal of Organic Chemistry
J. orient. Med.	Journal of Oriental Medicine
J. Path. Bact.	Journal of Pathology and Bacteriology
J. Pharmacol. exp. Therap.	Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics
J. Pharm. Als. Lorr.	Journal de Pharmacie d'Alsace et de Lorraine
J. Pharm. Belg.	Journal de Pharmacie de Belgique
J. Pharm. Chim.	Journal de Pharmacie et de Chimie
J. pharm. Soc. Japan	Journal of the Pharmaceutical Society of Japan
J. phys. Chem.	Journal of Physical Chemistry. Baltimore
J. Physiol.	Journal of Physiology. London
J. Physiol. Path.	Journal de Physiologie et de Pathologie Générale
J. Phys. Rad.	Journal de Physique et le Radium. Paris
J. Phys. théor. appl.	Journal de Physique Théorique et Appliquée. Paris
J. pr.	Journal für Praktische Chemie
J. Pr. Soc. N. S. Wales	Journal and Proceedings of the Royal Society of New South Wales
J. Pr. Soc. west. Australia	Journal and Proceedings of the Royal Society of Western Australia
J. Res. Bur. Stand.	Journal of Research of the National Bureau of Standards
J. Rheol.	Journal of Rheology
J. roy. tech. Coll.	Journal of the Royal Technical College. Glasgow
J. Sci. Assoc. Vizianagaram	Journal of the Science Association, Maharajah's College. Vizianagaram
J. Sci. Hiroshima	Journal of Science of the Hiroshima University, Series A
J. Soc. automot. Eng.	Journal of the Society of Automotive Engineers
J. Soc. chem. Ind.	Journal of the Society of Chemical Industry
J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.	Journal of the Society of Chemical Industry, Japan. Supplemental Binding
J. Soc. Dyers Col.	Journal of the Society of Dyers and Colourists
J. Soc. west. Australia	Journal of the Royal Society of Western Australia

Kürzung	Titel
J. Textile Inst.	Journal of Textile Institute. Manchester
J. Th.	Jahresbericht über die Fortschritte der Tierchemie oder der Physiologischen und Pathologischen Chemie
J. Tokyo chem. Soc.	Journal of the Tokyo Chemical Society
J. Univ. Bombay	Journal of the University of Bombay
J. Urol. Baltim.	Journal of Urology. Baltimore
J. Urol. méd.	Journal d'Urologie Médicale et Chirurgicale. Paris
J. Washington Acad.	Journal of the Washington Academy of Sciences
Kansas Univ. Sci. Bl.	Kansas University Science Bulletin
Kaučuk Rez.	Kaučuk i Rezina ⟨russ.⟩ [Caoutchouc and Rubber]
Kautschuk	Kautschuk. Berlin
Kimya Ann.	Kimya Annali ⟨türk.⟩ [Annales de Chimie]
Kis. Közlem.	Kisérletügyi Közlemények [Mitteilungen der Landwirtschaftlichen Versuchsstationen Ungarns]
Klepzigs Textil-Z.	Klepzigs Textil-Zeitschrift
Klin. Wschr.	Klinische Wochenschrift
Koks i Chim.	Koks i Chimija ⟨russ.⟩
Kō. Kwa. Za.	Kōgyō Kwagaku Zasshi ⟨japan.⟩ [Zeitschrift der Gesellschaft für Chemische Industrie]
Koll. Beih.	Kolloid Beihefte (Ergänzungshefte zur Kolloid-Zeitschrift)
Koll.-Z.	Kolloid-Zeitschrift
Koll. Žurnal	Kolloidnyj Žurnal ⟨russ.⟩
Kunstsd.	Kunstseide
Kunstsd. Zellw.	Kunstseide und Zellwolle
Kunstst.	Kunststoffe
Labor. Praktika	Laboratornaja Praktika ⟨russ.⟩ [La Pratique du Laboratoire]
La Nature	La Nature. Paris
Lancet	Lancet. London
Landolt-Börnst.	LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL: Physikalisch-Chemische Tabellen. 5. Aufl.
Landw. Jb.	Landwirtschaftliche Jahrbücher
Landw. Jb. Schweiz	Landwirtschaftliches Jahrbuch der Schweiz
Le Cancer	Le Cancer. Brüssel
Leipz. Monatschr. Textilind.	Leipziger Monatschrift für Textil-Industrie
Listy cukrovar.	Listy Cukrovarnické. Prag
Lotos	Lotos. Naturwissenschaftliche Zeitschrift. Prag
L. V. St.	Landwirtschaftliche Versuchsstationen
M.	Monatshefte für Chemie
Mag. chem. Folyóirat	Magyar Chemiai Folyóirat
Mag. gyógysz. Társ. Ért.	Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság Értesitöje [Berichte der Ungarischen Pharmazeutischen Gesellschaft]
Manufact. Chemist J.	Manufacturing Chemist and Pharmaceutical, Cosmetic and Photographic Trade Journal
Maslob. žir. Delo	Maslobojno-žirovoe Delo ⟨russ.⟩
Math.-fys. Medd. danske Vid. Selsk.	Mathematisk-fysiske Meddelelser udgivne af det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab
Mat. természettud. Értesitö	Matematikai és Természettudományi Értesitö. A Magyar Tudományos Akadémia III. Osztályának Folyóirata [Mathematischer u. Naturwissenschaftlicher Anzeiger d. Ungarischen Akademie der Wissenschaften]
Med. Ch. I. G.	Medizin und Chemie. Abhandlungen aus den Medizinisch-chemischen Forschungsstätten der I. G. Farbenindustrie AG.
Medd. Carlsberg	Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet
Medd. Ing. Vet. Akad.	Ingeniörs Vetenskaps Akademien: Meddelanden
Medd. Vet.-Akad. Nobelinst.	Meddelanden från K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut

Kürzung	Titel
Meded. Rijksinst. pharmacoth. Onderzoek	Mededeelingen van het Rijks-Instituut voor Pharmacotherapeutisch Onderzoek
Med. Klinik	Medizinische Klinik
Med. Welt	Medizinische Welt. Berlin
Melliand Textilb.	MELLIAND Textilberichte
Mém. Acad. Belg. 8⁰	Académie Royale de Belgique, Classe des Sciences: Mémoires. Collection in —8⁰
Mém. Acad. Inst. France	Mémoires de l'Académie des Sciences de l'Institut de France
Mem. Accad. Ital.	Reale Accademia d'Italia: Memorie della Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali
Mem. Accad. Lincei	Atti dell'Accademia Nazionale dei Lincei: Memorie delle Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali
Mem. Coll. Agric. Kyoto	Memoirs of the College of Agriculture, Kyoto Imp. University, Chemical Series
Mem. Coll. Eng. Kyoto	Memoirs of the College of Engineering, Kyoto Imperial University
Mem. Coll. Eng. Kyushu	Memoirs of the College of Engineering, Kyushu Imperial University
Mem. Coll. Sci. Kyoto	Memoirs of the College of Science, Kyoto Imperial University
Mém. Poud.	Mémorial des Poudres
Mem. Pr. Manchester Soc.	Memoirs and Proceedings of the Manchester Literary and Philosophical Society
Mem. Ryojun Coll. Eng.	Memoirs of the Ryojun College of Engineering
Mercks Jber.	E. MERCKS Jahresbericht über Neuerungen auf den Gebieten der Pharmakotherapie und Pharmazie
Metal Ind. London	Metal Industry. London
Mikroch.	Mikrochemie. Wien
Mikroch. Acta	Mikrochimica Acta
Milchwirtsch. Forsch.	Milchwirtschaftliche Forschungen
Milchwirtsch. Zbl.	Milchwirtschaftliches Zentralblatt
Militärw. tech. Mitt. Wien	Militärwissenschaftliche und Technische Mitteilungen. Wien
Mining Met.	Mining and Metallurgy
Min. Mag.	Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society
Min. petrogr. Mitt.	Zeitschrift für Kristallographie, Mineralogie und Petrographie, Abt. B: Mineralogische und Petrographische Mitteilungen
Min. Yearb. Bur. Mines	US Bureau of Mines: Minerals Yearbook
Mitt. Braunk.-Forschg. Berl.	Mitteilungen der Gesellschaft für Braunkohlen- und Mineralölforschung an der Technischen Hochschule Berlin
Mitt. dtsch. Materialpr.-Anst.	Mitteilungen der Deutschen Materialprüfungsanstalten
Mitt. Kaliforsch.-Anst.	Mitteilungen der Kaliforschungsanstalt
Mitt. Lebensmittelunters. Hyg.	Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene
Mitt. Materialpr. Berl.	Mitteilungen aus dem Materialprüfungsamt
Mitt. med. Ges. Okayama	Mitteilungen der Medizinischen Gesellschaft zu Okayama
Mod. Plastics	Modern Plastics
Monatbull. Schw. Gas-Wasserf.	Monatsbulletin des Schweizerischen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern
Monath. Seide Kunstsd.	Monatshefte für Seide und Kunstseide
Monatschr. Kinderheilk.	Monatsschrift für Kinderheilkunde
Monatschr. Textilind.	Monatschrift für Textil-Industrie
Monit. Prod. chim.	Moniteur des Produits Chimiques
Monit. scient.	Moniteur Scientifique du Docteur Quesneville
Monthly Bl. agric. Sci.	Monthly Bulletin of Agricultural Science and Practice
Münch. med. Wschr.	Münchener Medizinische Wochenschrift
Nachr. Akad. Göttingen	Nachrichten von der Akademie der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-physikalische Klasse

Kürzung	Titel
Nachr. Ges. Wiss. Göttingen	Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-physikalische Klasse
Nation. Cent. Univ. Sci. Rep.	National Central University Science Reports. Nanking
Nation. Petr. News	National Petroleum News
Nature	Nature. London
Naturwiss.	Naturwissenschaften
Natuurw. Tijdsch.	Natuurwetenschappelijk Tijdschrift
N. Cim.	Nuovo Cimento
Nederl. Tijdsch. Geneesk.	Nederlandsch Tijdschrift voor Geneeskunde
Nederl. Tijdsch. Natuurk.	Nederlandsch Tijdschrift voor Natuurkunde
Neft. Chozjajstvo	Neftjanoe Chozjajstvo ⟨russ.⟩
Nitrocell.	Nitrocellulose
Norsk geol. Tidskr.	Norsk Geologisk Tidsskrift
Nouv. Chim.	Nouvelles de la Chimie
Öf. Fi.	Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar, A: Matematik och Naturvetenskap
Öle, Fette, Wachse	Öle, Fette, Wachse, Seife, Kosmetik
Öl-Fett-Ind	Öl- und Fettindustrie. Wien
Öl-Fett-Ztg.	Allgemeine Öl- und Fettzeitung
Öl Kohle	Öl und Kohle
Öst. bot. Z.	Österreichische Botanische Zeitschrift
Öst. Chemiker-Ztg.	Österreichische Chemiker-Zeitung
Öst.-ung. Z. Zuckerind. Landw.	Österreichisch-Ungarische Zeitschrift für Zuckerindustrie und Landwirtschaft
Oil Fat Ind.	Oil and Fat Industries
Oil Gas J.	Oil and Gas Journal
Oil Soap	Oil and Soap
Oklahoma agric. Exp. Stat. Bl.	Oklahoma Agricultural Experiment Station: Bulletin
Org. Synth.	Organic Syntheses, New York.
Paper Trade J.	Paper Trade Journal
Papierf.	Papier-Fabrikant
Parf. France	Parfums de France
Parf. mod.	Parfumerie Moderne
Parfümeur Augsb.	Parfümeur. Beiblatt zur Seifensieder-Zeitung. Augsburg
Parf.-Ztg. Wien	Parfümerie-Zeitung. Wien
P. C. H.	Pharmazeutische Zentralhalle für Deutschland
Perfum. essent. Oil Rec.	Perfumery and Essential Oil Record
Period Min.	Periodico di Mineralogia
Petr.	Petroleum. Berlin
Petr. Age	Petroleum Age
Petr. Mag.	Petroleum Magazine. Chicago
Petr. Technol.	Petroleum Technology
Petr. Times	Petroleum Times
Pflügers Arch. Physiol.	PFLÜGERS Archiv für die gesamte Physiologie des Menschen und der Tiere
Pharmacia	Pharmacia. Reval
Pharm. Acta Helv.	Pharmaceutica Acta Helvetiae
Pharm. Ber.	Pharmazeutische Berichte. Leverkusen, I. G.
Pharm. J.	Pharmaceutical Journal
Pharm. Monath.	Pharmazeutische Monatshefte
Pharm. Post	Pharmazeutische Post
Pharm. Presse	Pharmazeutische Presse
Pharm. Tijdschr. Nederl.-Indië	Pharmaceutisch Tijdschrift voor Nederlandsch-Indië
Pharm. Weekb.	Pharmaceutisch Weekblad

Kürzung	Titel
Pharm. Ztg.	Pharmazeutische Zeitung
Ph. Ch.	Zeitschrift für Physikalische Chemie
Philippine J. Sci.	Philippine Journal of Science
Phil. Mag.	Philosophical Magazine
Phil. Trans.	Philosophical Transactions of the Royal Society of London
Phot. Ind.	Photographische Industrie
Phot. J.	Photographic Journal
Phot. Korresp.	Photographische Korrespondenz
Physica	Physica. Nederlandsch Tijdschrift voor Natuurkunde
Phys. Rev.	Physical Review
Phys. Z.	Physikalische Zeitschrift. Leipzig
Phys. Z. Sowjet.	Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion
Physiol. Rev.	Physiological Reviews. Baltimore
Planta	Planta. Archiv für Wissenschaftliche Botanik = Zeitschrift für Wissenschaftliche Biologie, Abt. E
Plant Physiol.	Plant Physiology
Policl. Sez. prat.	Policlinico, Sezione Pratica. Rom
Pr. Acad. Tokyo	Proceedings of the Imperial Academy. Tokyo
Prace Komisji lekar. Poznań	Poznańskie Towarzystwo Przyjaciół Nauk: Prace Komisji Lekarskiej
Pr. Akad. Amsterdam	Proceedings Koninklijke Nederlandsche Akademie van Wetenschappen
Prakt. Desinf.	Praktischer Desinfektor
Pr. am. Acad. Arts Sci.	Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences
Pr. Cambridge phil. Soc.	Proceedings of the Cambridge Philosophical Society
Pr. chem. Soc.	Proceedings of the Chemical Society. London
Pr. Durham phil. Soc.	Proceedings of the University of Durham Philosophical Society
Pr. Indiana Acad.	Proceedings of the Indiana Academy of Science
Pr. indian Acad.	Proceedings of the Indian Academy of Sciences
Pr. indian Assoc. Cult. Sci.	Proceedings of the Indian Association for the Cultivation of Science
Pr. indian Sci. Congr.	Proceedings of the Indian Science Congress
Pr. irish Acad.	Proceedings of the Royal Irish Academy
Pr. Leeds phil. lit. Soc.	Proceedings of the Leeds Philosophical and Literary Society, Scientific Section
Pr. nation. Acad. India	Proceedings of the National Academy of Sciences, India
Pr. nation. Acad. USA.	Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America
Promyšl. org. Chim.	Promyšlennost' Organičeskoj Chimii ⟨russ.⟩
Protopl.	Protoplasma
Pr. phys.-math. Soc. Japan	Proceedings of the Physico-mathematical Society of Japan
Pr. phys. Soc. London	Proceedings of the Physical Society, London
Pr. roy. canad. Inst.	Proceedings of the Royal Canadian Institute
Pr. roy. Inst. Gr. Britain	Proceedings of the Royal Institution of Great Britain
Pr. roy. Soc.	Proceedings of the Royal Society. London
Pr. roy. Soc. Edinburgh	Proceedings of the Royal Society of Edinburgh
Pr. roy. Soc. Med.	Proceedings of the Royal Society of Medicine
Pr. roy. Soc. Queensland	Proceedings of the Royal Society of Queensland
Pr. Soc. biol. Chemists India	Proceedings of the Society of Biological Chemists (India)
Pr. Soc. exp. Biol. Med.	Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine
Przeg. chem.	Przegląd Chemiczny
Przem. chem.	Przemysł Chemiczny
Publ. Carnegie Inst.	Carnegie Institution of Washington: Publications
Publ. Health Rep.	U. S. Public Health Service: Public Health Reports
Quart. J. exp. Physiol.	Quarterly Journal of Experimental Physiology
Quart. J. Pharm. Pharmacol.	Quarterly Journal of Pharmacy and Pharmacology
Quart Reviews	Quarterly Reviews. London
Quím. Ind.	Química e Industria

Kürzung	Titel
R.	Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas
R. A. L.	Atti della Reale Accademia Nazionale dei Lincei, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali: Rendiconti
Rasāyanam	Rasāyanam (Journal for the Progress of Chemical Science)
Rass. Clin. Terap.	Rassegna di Clinica, Terapia e Scienze Affini
Rayon Rec.	Rayon Record
Rayon Textile Monthly	Rayon Textile Monthly
Rec. Trav. bot. néerl.	Recueil des Travaux Botaniques Néerlandais
Rend. Accad. Sci. fis. Napoli	Rendiconto dell'Accademia delle Scienze Fisiche e Matematiche, Napoli
Rend. Fac. Sci. Cagliari	Rendiconti del Seminario della Facoltà di Scienze della R. Università di Cagliari
Rend. Ist. lomb.	Rendiconti dell' Istituto Lombardo di Scienze e Lettere
Rev. brasil. Chim.	Revista Brasileira de Chimica
Rev. Chim. ind.	Revue de Chimie Industrielle
Rev. Chim. ind. Monit. scient.	Revue de Chimie Industrielle et Le Moniteur Scientifique Quesneville Réunis
Rev. Chim. pura appl.	Revista de Chimica Pura e Applicada. Porto
Rev. Fac. Cienc. quim.	Revista de la Facultad de Ciencias Químicas, La Plata
Rev. Fac. Sci. Istanbul	Revue de la Faculté des Sciences de l'Université d'Istanbul
Rev. gén. Bot.	Revue Générale de Botanique
Rev. gén. Caoutch.	Revue Générale du Caoutchouc
Rev. gén. Colloïdes	Revue Générale des Colloïdes
Rev. gén. Mat. col.	Revue Générale des Matières Colorantes
Rev. gén. Mat. plast.	Revue Générale des Matières Plastiques
Rev. gén. Sci. pures appl.	Revue Générale des Sciences Pures et Appliquées
Rev. Marques, Parf. France	Revue des Marques. Parfums de France
Rev. med. Suisse rom.	Revue Médicale de la Suisse Romande
Rev. Parf.	Revue de la Parfumerie et des Industries s'y rattachant
Rev. phys. Chem. Japan	Review of Physical Chemistry of Japan
Rev. Prod. chim.	Revue des Produits Chimiques
Rev. Quim. Farm.	Revista de Química e Farmacia. Rio de Janeiro
Rev. scient.	Revue Scientifique
Ric. scient. Progr. tecn. Econ. naz.	Ricerca Scientifica ed il Progresso Tecnico nell'Economia Nazionale
Riechstoffind.	Riechstoffindustrie und Kosmetik
Riv. ital. Essenze Prof.	Rivista Italiana delle Essenze e Profumi
Roczniki Chem.	Roczniki Chemji [Annales Societatis Chimicae Polonorum]
Roczniki Farm.	Roczniki Farmacji
Roczniki Nauk roln.	Roczniki Nauk Rolniczych i Leśnych. [Polish Agricultural and Forest Annual]
Rubber Chem. Technol.	Rubber Chemistry and Technology
Russ. fiziol. Ž.	Russkij Fiziologičeskij Žurnal ⟨russ.⟩ [Russian Physiological Journal]
Sachar	Sachar ⟨russ.⟩ [Sugar]
Sammlg. Vergiftungsf.	[FÜHNER-WIELANDS] Sammlung von Vergiftungsfällen
Sber. Akad. Wien	Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften, Wien, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse
Sber. bayr. Akad.	Sitzungsberichte der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der Bayerischen Akademie der Wissenschaften
Sber. Ges. Naturwiss. Marburg	Sitzungsberichte der Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften zu Marburg
Sber. Heidelb. Akad.	Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse
Sber. naturf. Ges. Rostock	Sitzungsberichte und Abhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Rostock
Sber. phys.-med. Ges. Würzburg	Sitzungsberichte der Physikalisch-medizinischen Gesellschaft zu Würzburg

Kürzung	Titel
Sber. preuß. Akad.	Sitzungsberichte der Preußischen Akademie der Wissenschaften, Berlin, Physikalisch-mathematische Klasse
Sborník čsl. Akad. zeměd.	Sborník Československé Akademie Zemědělské [Annalen der Tschechoslowakischen Akademie der Landwirtschaft]
Schmerz	Schmerz, Narkose, Anästhesie
Schultz Tab.	GUSTAV SCHULTZ: Farbstofftabellen. 7. Aufl. von LUDWIG LEHMANN
Schweiz. Apoth.-Ztg.	Schweizerische Apotheker-Zeitung
Schweiz. Arch. Neurol. Psychiat.	Schweizer Archiv für Neurologie und Psychiatrie
Schweiz. med. Wschr.	Schweizerische Medizinische Wochenschrift
Schweiz. P.	Schweizer Patent
Schweiz. Wschr. Ch. Pharm.	Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmacie
Sci.	Science. New York
Sci. Culture.	Science and Culture. Calcutta
Scient. J. roy. Coll. Sci.	Scientific Journal of the Royal College of Science. London
Scient. Pap. Bur. Stand.	Scientific Papers of the Bureau of Standards. Washington
Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.	Scientific Papers of the Institute of Physical and Chemical Research. Tokyo
Scient. Pr. roy. Dublin Soc.	Scientific Proceedings of the Royal Dublin Society
Sci. pharm.	Scientia Pharmaceutica (Beilage zu Pharmazeutische Presse). Wien
Sci. Rep. Inst. infect. Diseases	Scientific Reports from the Government Institute for Infectious Diseases. Tokyo
Sci. Rep. Tôhoku Univ.	Science Reports of the Tôhoku Imperial University
Sci. Rep. Tokyo Bunrika Daigaku	Science Reports of the Tokyo Bunrika Daigaku (Tokyo University of Literature and Science)
Seide	Seide. Krefeld
Seife	Seife. Wien
Seifens.-Ztg.	Seifensieder-Zeitung
Silk J.	Silk Journal
Silk J. Rayon Wd.	Silk Journal and Rayon World
Silk Rayon	Silk & Rayon
Skand. Arch. Physiol.	Skandinavisches Archiv für Physiologie
Soc.	Journal of the Chemical Society. London
Soil Sci.	Soil Science. Baltimore
Sov. Sachar	Sovetskij Sachar ⟨russ.⟩
Sperim.	Sperimentale. Archivio di Biologia Normale e Patologica
Spisy lék. Fak. Mas. Univ.	Spisy Lékařské Fakulty Masarykovy University, Brno [Publications de la Faculté de Médecine]
Spisy přírodov. Karl. Univ.	Spisy vydávané Přírodovědeckou Fakultou Karlovy University [Publications de la Faculté des Sciences de l'Université Charles. Praha]
Spisy přírodov. Mas. Univ.	Spisy vydávané Přírodovědeckou Fakultou Masarykovy University [Publications de la Faculté des Sciences de l'Université Masaryk. Brno]
Sprawozd. Chemji Higjeny	Sprawozdania z Prac Dzialu Chemji Państwowego Zakładu Higjeny [Bulletin des Travaux du Département de Chimie de l'Institut d'Hygiéne d'État. Warschau]
Sprawozd. Inst. farm.	Sprawozdania z Prac Państwowego Instytutu Farmaceutycznego [Bulletin des Travaux de l'Institut Pharmaceutique d'Etat]
Sprawozd. Tow. fizycz.	Sprawozdania i Prace Polskiego Towarzystwia Fizycznego [Comptes Rendus des Séances de la Société Polonase de Physique]
Stahl Eisen	Stahl und Eisen
Staz. sperim. agrar. ital.	Stazione Sperimentali Agrarie Italiane
Südd. Apoth.-Ztg.	Süddeutsche Apotheker-Zeitung
Suomen Kem.	Suomen Kemistilehti [Acta Chemica Fennica]
Svensk farm. Tidskr.	Svensk Farmaceutisk Tidskrift
Svensk kem. Tidskr.	Svensk Kemisk Tidskrift
Sv. Vet.-Akad. Handl.	Kongliga Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar

Kürzung	Titel
Tabač. Promyšl.	Tabačnaja Promyšlennost' SSSR ⟨russ.⟩
Tech. Bl. N. Y. State agric. Exp. Station	New York State Agricultural Experiment Station: Technical Bulletin
Tech. Bl. Oklahoma agric. exp. Station	Oklahoma Agricultural and Mechanical College; Agricultural Experiment Station: Technical Bulletin
Technol. Rep. Tôhoku Univ.	Technology Reports of the Tôhoku Imperial University
Tech. Pap. Bur. Mines	US Bureau of Mines: Technical Papers. Washington
Teintex	Teintex. Paris
Tekn. Tidskr.	Teknisk Tidskrift. Stockholm
Terapevt. Arch.	Terapevtičeskij Archiv ⟨russ.⟩
Textile Colorist	Textile Colorist. New York
Textile Forschg.	Textile Forschung
Textile Wd.	Textile World. New York
Therap. Gegenw.	Therapie der Gegenwart
Tidskr. Kjemi Bergv.	Tidsskrift för Kjemi og Bergvesen
Tierernähr.	Tierernährung. Leipzig
Tôhoku J. exp. Med.	Tôhoku Journal of Experimental Medicine
Trans.am.electroch.Soc.	Transactions of the American Electrochemical Society
Trans. electroch. Soc.	Transactions of the Electrochemical Society. New York
Trans. Faraday Soc.	Transactions of the Faraday Society
Trans. Inst. Rubber Ind.	Transactions of the Institution of the Rubber Industry
Trans. Kansas Acad.	Transactions of the Kansas Academy of Science
Trans. opt. Soc.	Transactions of the Optical Society. London
Trans. Pr. New Zealand Inst.	Transactions and Proceedings of the New Zealand Institute
Trans.roy.Soc.Canada	Transactions of the Royal Society of Canada
Trans. roy. Soc. Edinb.	Transactions of the Royal Society of Edinburgh
Trans. roy. Soc. New Zealand	Transactions and Proceedings of the Royal Society of New Zealand
Trans. roy. Soc. S. Africa	Transactions of the Royal Society of South Africa
Trudy chim.-farm. Inst.	Naučno-techničeskij Otdel V.S.N.Ch.: Trudy Naučnogo Chimiko-farmacevtičeskogo Instituta ⟨russ.⟩ [Transactions of the Scientific Chemical-pharmaceutical Institute]
Trudy Inst. č. chim. Reakt.	Naučno-techničeskij Otdel V.S.N.Ch.: Trudy Instituta Čistych Chimičeskich Reaktivov ⟨russ.⟩ [Transactions of the Institute for Pure Reagents]
Trudy Inst. prikl.Chim.	Naučno-techničeskoe Upravlenie V.S.N.Ch.: Trudy Gosudarstvennogo Instituta Prikladnoj Chimii ⟨russ.⟩ [Transactions of the State Institute of Applied Chemistry]
Trudy jubil. Mendeleev. S.	Trudy Jubilejnogo Mendeleevskogo S-ezda ⟨russ.⟩ [Travaux du Congrès Mendeleev]
Trudy Mendeleev. S.	Trudy Vsesojuznogo Mendeleevskogo S-ezda po Teoretičeskoj i Prikladnoj Chimii
Trudy sibirsk. sel'skochoz. Akad.	Trudy Sibirskoj Sel'skochozjajstvennoj Akademii ⟨russ.⟩ [Transactions of the Siberian Akademy of Agriculture and Forestry]
Trudy vitamin. Inst.	Trudy Vsesojuznogo Naučno-issledovatel'skogo Vitaminnogo Instituta Narkompiščeproma S.S.S.R. ⟨russ.⟩ [Proceedings of the Scientific Institute for Vitamin Research of the People's Commissariat for Food Industry of the U.S.S.R.]
Ukr. biochem. Ž.	Ukraïnśkij Biochemičnij Žurnal ⟨ukr.⟩ [Ukrainian Biochemical Journal]
Ukr. chemič. Ž.	Ukraïnśkij Chemičnij Žurnal, Naukova Častina ⟨ukr.⟩ [Journal Chimique de l'Ukraïne, Partie Scientifique]
Umschau	Umschau in Wissenschaft und Technik
Univ. Kansas Sci. Bl.	University of Kansas Science Bulletin
Univ. Philippines Sci. Bl.	University of the Philippine Natural and Applied Science Bulletin

Kürzung	Titel
Uppsala Läkaref. Förh.	Uppsala Läkareförening Förhandlingar
Uspechi Chim.	[Chimičeskij Žurnal, Serija G:] Uspechi Chimii ⟨russ.⟩
Uspechi Fiz.	Uspechi Fizičeskich Nauk ⟨russ.⟩
Verh. Akad. Amsterdam	Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen, Afdeeling Natuurkunde. Amsterdam
Verh. dtsch. phys. Ges.	Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft
Verh. Ges. dtsch. Naturf.	Verhandlungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte
Verh. naturf. Ges. Basel	Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel
Verh. phys.-med. Ges. Würzburg	Verhandlungen der Physikalisch-medizinischen Gesellschaft zu Würzburg
Veröff. wiss. Zentrallab. Agfa	Veröffentlichungen des Wissenschaftlichen Zentral-Laboratoriums der Photographischen Abteilung — Agfa — der I. G.
Versl. Akad. Amsterdam	Verslag van de Gewone Vergadering der Afdeeling Natuurkunde, Nederlandsche Akademie van Wetenschappen [Bis 1924 Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam: Verslagen . . .]
Versl. Meded. Akad. Amsterdam	Verslagen en Mededeelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen, Afdeeling Letterkunde. Amsterdam
Věstník čes. Spol. Nauk	Věstník České Společnosti Nauk. Sitzungsberichte der Böhmischen Gesellschaft der Wissenschaften. Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse
Virch. Arch. path. Anat.	[VIRCHOWS] Archiv für Pathologische Anatomie und Physiologie und für Klinische Medizin
Vjschr. naturf. Ges. Zürich	Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich
Vrač. Dělo	Vračebnoe Dělo ⟨russ.⟩
Wasser Gas	Wasser und Gas
Wiadom. farm.	Wiadomości Farmaceutyczne
Wien. klin. Wschr.	Wiener Klinische Wochenschrift
Wien. med. Wschr.	Wiener Medizinische Wochenschrift
Wien. pharm. Wschr.	Wiener Pharmazeutische Wochenschrift
Wiss. Ind.	Wissenschaft und Industrie
Wiss. Mitt. öst. Heilmittelst.	Wissenschaftliche Mitteilungen der Österreichischen Heilmittelstelle
Wiss. Veröff. Siemens	Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus den Siemens-Werken
Wochbl. Papierf.	Wochenblatt für Papierfabrikation
Wschr. Brau.	Wochenschrift für Brauerei
Z.	Zeitschrift für Chemie
Z. ang. Ch.	Zeitschrift für Angewandte Chemie
Z. angew. Entomol.	Zeitschrift für Angewandte Entomologie
Z. anorg. Ch.	Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie
Zavod. Labor.	Zavodskaja Laboratorija ⟨russ.⟩
Z. Biol.	Zeitschrift für Biologie, München
Zbl. Agrikulturch.	BIEDERMANNS Zentralblatt für Agrikulturchemie und rationellen Landwirtschaftsbetrieb
Zbl. Bakt. Parasitenk.	Zentralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektionskrankheiten
Zbl. Gewerbehyg.	Zentralblatt für Gewerbehygiene und Unfallverhütung
Zbl. Gynäkol.	Zentralblatt für Gynäkologie
Zbl. inn. Med.	Zentralblatt für Innere Medizin. Leipzig
Zbl. Min.	Zentralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie
Zbl. Physiol.	Zentralblatt für Physiologie
Zbl. Zuckerind.	Centralblatt für die Zuckerindustrie
Z. Bot.	Zeitschrift für Botanik
Z. Brauw.	Zeitschrift für das gesamte Brauwesen
Ž. chim. Promyšl.	Žurnal Chimičeskoj Promyšlennosti ⟨russ.⟩
Z. dtsch. Öl-Fettind.	Zeitschrift der Deutschen Öl- und Fettindustrie

Kürzung	Titel
Ž. èksp. Biol.	Žurnal èksperimental'noj Biologii i Mediciny ⟨russ.⟩
Ž. èksp. teor. Fiz.	[Fizičeskij Žurnal, A:] Žurnal Èksperimental'noj i Teoretičeskoj Fiziki ⟨russ.⟩
Z. El. Ch.	Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie
Zellst. Pap.	Zellstoff und Papier
Z. exp. Med.	Zeitschrift für die gesamte Experimentelle Medizin
Ž. fiz. Chim.	[Chimičeskij Žurnal, Serija V:] Žurnal Fizičeskoj Chimii ⟨russ.⟩ [Journal of Physical Chemistry]
Z. Hyg. Inf.-Kr.	Zeitschrift für Hygiene und Infektionskrankheiten
Z. Immunitätsf. Therap.	Zeitschrift für Immunitätsforschung und Experimentelle Therapie
Z. Kälteind.	Zeitschrift für die gesamte Kälteindustrie
Z. Kinderheilk.	Zeitschrift für Kinderheilkunde
Z. klin. Med.	Zeitschrift für Klinische Medizin
Z. Kr.	Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie
Z. Kr. Ref.	Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie; Referatenteil
Z. Kr. Strukturber.	Zeitschrift für Kristallographie; Strukturbericht
Z. Krebsf.	Zeitschrift für Krebsforschung
Z. med. Ch.	Zeitschrift für Medizinische Chemie
Z. Mühlenw.	Zeitschrift für das gesamte Mühlenwesen
Z. Naturf.	Zeitschrift für Naturforschung
Z. Naturwiss.	Zeitschrift für die gesamte Naturwissenschaft
Ž. obšč. Chim.	[Chimičeskij Žurnal, Serija A:] Žurnal Obščej Chimii ⟨russ.⟩ [Journal of General Chemistry]
Z. öst. Apoth.-Verein	Zeitschrift des Allgemeinen Österreichischen Apotheker-Vereines
Z. Pflanzenernähr.	Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde
Z. Phys.	Zeitschrift für Physik
Z. phys.-chem. Materialf.	Zeitschrift für Physikalisch-chemische Materialforschung. Prag
Z. Pilzk.	Zeitschrift für Pilzkunde
Ž. prikl. Chim.	[Chimičeskij Žurnal, Serija B:] Žurnal Prikladnoj Chimii ⟨russ.⟩ [Journal of Applied Chemistry]
Ž. prikl. Fiz.	Žurnal Prikladnoj Fiziki ⟨russ.⟩ Journal of Applied Physics
Ž. rezin. Promyšl.	Žurnal Rezinovoj Promyšlennosti ⟨russ.⟩ [Journal of the Rubber Industry (U.S.S.R.)]
Ž. sach. Promyšl.	Žurnal Sacharnoj Promyšlennosti ⟨russ.⟩
Z. Schieß-Sprengstoffw.	Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen
Z. Spiritusind.	Zeitschrift für Spiritusindustrie
Z. tech. Biol.	Zeitschrift für Technische Biologie
Ž. tech. Fiz.	[Fiziceskij Žurnal, B:] Žurnal Techničeskoj Fiziki ⟨russ.⟩
Z. tech. Phys.	Zeitschrift für Technische Physik
Z. Textilind.	Zeitschrift für die gesamte Textilindustrie
Z. Tierernähr.	Zeitschrift für Tierernährung und Futtermittelkunde
Z. Tierzüchtg.	Zeitschrift für Tierzüchtung und Züchtungsbiologie
Z. Unters. Lebensm.	Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel
Z. Unters. Nahr.-Genußm.	Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel
Z. Verein dtsch. Zucker-ind.	Zeitschrift des Vereins der Deutschen Zuckerindustrie
Z. Vitaminf.	Zeitschrift für Vitaminforschung. Bern
Z. Wirtschaftsgr. Zuckerind.	Zeitschrift der Wirtschaftsgruppe Zuckerindustrie
Z. wiss. Mikr.	Zeitschrift für Wissenschaftliche Mikroskopie und für Mikroskopische Technik
Z. wiss. Phot.	Zeitschrift für Wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie
Zymol. Chim. Coll.	Zymologica Chimica dei Colloidi e degli Zuccheri
Z. Zuckerind. Böhm.	Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen
Z. Zuckerind. Čsl.	Zeitschrift für die Zuckerindustrie der Čechoslowakischen Republik
Ж.	Žurnal Russkogo Fiziko-chimičeskogo Obščestva ⟨russ.⟩. Čast' Chimičeskaja (= Chem. Teil)

Zeittafel für die wichtigsten Zeitschriften.

	1901	1902	1903	1904	1905	1906	1907	1908	1909	1910	1911	1912	1913
A.	314–319	320–325	326–329	330–337	338–343	344–350	351–357	358–363	364–371	372–377	378–385	386–394	395–401
A. ch.	[7] 22–24	25–27	28–30	[8] 1–3	4–6	7–9	10–12	13–15	16–18	19–21	22–24	25–27	28–30
Am.	25. 26	27. 28	29. 30	31. 32	33. 34	35. 36	37. 38	39. 40	41. 42	43. 44	45. 46	47. 48	49. 50
Am. Soc.	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
Ann. Phys.	[4] 4–6	7–9	10–12	13–15	16–18	19–21	22–24	25–27	28–30	31–33	34–36	37–39	40–42
Ar.	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251
B.	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46
Biochem. J.						1	2	3	4		5	6	7
Bio. Z.						1	2–6	7–14	15–22	23–29	30–37	38–47	48–57
Bl.	[3] 25. 26	27. 28	29. 30	31. 32	33. 34	35. 36	[4] 1. 2	3. 4	5. 6	7. 8	9. 10	11. 12	13. 14
Chem. N.	83. 84	85. 86	87. 88	89. 90	91. 92	93. 94	95. 96	97. 98	99. 100	101. 102	103. 104	105. 106	107. 108
Ch. Z.	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
C. r.	132. 133	134. 135	136. 137	138. 139	140. 141	142. 143	144. 145	146. 147	148. 149	150. 151	152. 153	154. 155	156. 157
Fr.	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52
G.	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43
H.	31–33	34–36	37–39	40–42	43–46	47–49	50–53	54–57	58–63	64–69	70–75	76–82	83–88
J. ind. eng. Chem.									1	2	3	4	5
J. biol. Chem.						1	2. 3	4	5. 6	7	8. 9	10–12	13–16
J. Chim. phys.			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
J. Pharm. Chim.	[6] 13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	21. 22	23. 24	25. 26	27. 28	29. 30	[7] 1. 2	3. 4	5. 6	7. 8
J. phys. Chem.	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
J. pr.	[2] 63. 64	65. 66	67. 68	69. 70	71. 72	73. 74	75. 76	77. 78	79. 80	81. 82	83. 84	85. 86	87. 88
J. Soc. chem. Ind.	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
M.	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34
Ph. Ch.	36–38	39–41	42–46	47–49	50–53	54–56	57–60	61–64	65–69	70–74	75–77	78–80	81–85
Phys. Rev.	[1] 12. 13	14. 15	16. 17	18. 19	20. 21	22. 23	24. 25	26. 27	28. 29	30. 31	32. 33	34. 35	[2] 1. 2
Pr. roy. Soc. [A]	67. 68	69. 70	71	72. 73	74–76	77	78. 79	80. 81	82	83	84. 85	86. 87	88
R.	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
R. A. L.	[5] 10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Soc.	79. 80	81. 82	83. 84	85. 86	87. 88	89. 90	91. 92	93. 94	95. 96	97. 98	99. 100	101. 102	103. 104
Z. ang. Ch.	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
Z. anorg. Ch.	26–28	29–32	33–37	38–42	43–47	48–51	52–55	56–60	61–64	65–68	69–72	73–78	79–83
Z. El. Ch.	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Z. Kr.	34	35. 36	37	38. 39	40	41	42. 43	44. 45	46	47	48. 49	50	51. 52
Ж.	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45

	1914	1915	1916	1917	1918	1919	1920	1921	1922	1923	1924	1925	1926
A.	402—406	407—410	411	412. 413	414—417	418. 419	420. 421	422—425	426—429	430—434	435—440	441—445	446—450
A. ch.	[9] 1. 2	3. 4	5. 6	7. 8	9. 10	11. 12	13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	[10] 1. 2	3. 4	5. 6
Am. Soc.	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
Ann. Phys.	[4] 43—45	46—48	49—51	52—54	55—57	58—60	61—63	64—66	67—69	70—72	73—75	76—78	79—81
Ann. Physique	[9] 1. 2	3. 4	5. 6	7. 8	9. 10	11. 12	13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	[10] 1. 2	3. 4	5. 6
Ar.	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	1924	1925	1926
B.	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59
Biochem. J.	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Bio. Z.	58—67	68—71	72—77	78—84	85—92	93—100	101—112	113—125	126—133	134—143	144—154	155—166	167—179
Bl.	[4] 15. 16	17. 18	19. 20	21. 22	23. 24	25. 26	27. 28	29. 30	31. 32	33. 34	35. 36	37. 38	39. 40
Chem. N.	109. 110	111. 112	113. 114	115. 116	117	118. 119	120. 121	122. 123	124. 125	126. 127	128. 129	130. 131	132. 133
Ch. Z.	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
C. r.	158. 159	160. 161	162. 163	164. 165	166. 167	168. 169	170. 171	172. 173	174. 175	176. 177	178. 179	180. 181	182. 183
Fr.	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62. 63	64	65. 66	67—69
G.	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56
H.	89—92	93—95	96. 97	98—100	101—103	104—107	108—111	112—117	118—123	124—131	132—141	142—150	151—161
Helv.					1	2	3	4	5	6	7	8	9
J. ind. eng. Chem.	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
J. biol. Chem.	17—19	20—23	24—28	29—32	33—36	37—40	41—44	45—49	50—54	55—57	58—61	62—66	67—71
J. Chim. phys.	12	13	14	15	16	17	18	19		20	21	22	23
J. Pharm. Chim.	[7] 9. 10	11. 12	13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	21. 22	23. 24	25. 26	27. 28	29. 30	[8] 1. 2	3. 4
J. phys. Chem.	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
J. pr.	[2] 89. 90	91. 92	93. 94	95. 96	97. 98	99	100	101—103	104. 105	106	107. 108	109—111	112—114
J. Soc. chem. Ind.	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
M.	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47
Ph. Ch.	86—88	89. 90	91		92	93	94—96	97—99	100—102	103—107	108—113	114—118	119—124
Phys. Rev.	[2] 3. 4.	5. 6	7. 8	9. 10	11. 12	13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	21. 22	23. 24	25. 26	27. 28
Pr. roy. Soc. [A]	89. 90	91	92	93	94	95	96. 97	98. 99	100. 101	102—104	105. 106	107—109	110—112
R.	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
R. A. L.	[5] 23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	[6] 1. 2	3. 4
Soc.	105. 106	107. 108	109. 110	111. 112	113. 114	115. 116	117. 118	119. 120	121. 122	123. 124	125. 126	127. 128	1926
Z. ang. Ch.	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
Z. anorg. Ch.	84—89	90—93	94—98	99—101	102—104	105—108	109—114	115—119	120—125	126—131	132—141	142—149	150—158
Z. El. Ch.	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
Z. Kr.	53	54					55		56	57. 58	59. 60	61. 62	63. 64
Ж.	46	47	48	49		51	50. 52	53			54. 55	56. 57	58

	1927	1928	1929	1930	1931	1932	1933	1934	1935	1936	1937	1938	1939
A.	451–459	460–467	468–476	477–484	485–491	492–499	500–507	508–514	515–520	521–526	527–532	533–536	537–542
A. ch.	[10] 7. 8	9. 10	11. 12	13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	[11] 1. 2	3. 4	5. 6	7. 8	9. 10	11
Am. Soc.	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61
Ang. Ch.	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52
Ann. Phys.	[4] 82–84	85–87	[5] 1–3	4–7	8–11	12–15	16–18	19–21	22–24	25–27	28–30	31–33	34–36
Ann. Physique	[10] 7. 8	9. 10	11. 12	13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	[11] 1. 2	3. 4	5. 6	7. 8	9. 10	11
B.	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72
Biochem. J.	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
Bio. Z.	180–191	192–203	204–216	217–229	230–243	244–256	257–267	268–274	275–282	283–288	289–294	295–299	300–302
Bl.	[4] 41. 42	43. 44	45. 46	47. 48	49. 50	51. 52	53. 54	[5] 1	2	3	4	5	6
Chem. N.	134. 135	136. 137	138. 139	140. 141	142. 143	144. 145							
Ch. Z.	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63
C. r.	184. 185	186. 187	188. 189	190. 191	192. 193	194. 195	196. 197	198. 199	200. 201	202. 203	204. 205	206. 207	208. 209
Fr.	70–72	73–75	76–78	79–82	83–86	87–90	91–95	96–99	100–103	104–107	108–110	111–114	115–117
G.	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69
H.	162–172	173–179	180–185	186–193	194–203	204–213	214–222	223–230	231–237	238–244	245–250	251–256	257–261
Helv.	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Ind. eng. Chem.	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
J. biol. Chem.	72–75	76–80	81–84	85–89	90–93	94–98	99–103	104–107	108–111	112–116	117–121	122–126	127–131
J. Chim. phys.	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
J. Pharm. Chim.	[8] 5. 6	7. 8	9. 10	11. 12	13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	21. 22	23. 24	25. 26	27. 28	29. 30
J. phys. Chem.	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43
J. pr.	[2] 115–117	118. 119	120–123	124–128	129–131	132–135	136–138	139–141	142. 143	144–146	147–149	150. 151	152. 153
J. Soc. chem. Ind.	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58
M.	48	49. 50	51–54	55. 56	57. 58	59–61	62	63. 64	65. 66	67–69	70	71	72
Ph. Ch. [A]	125–130	131–139	140–145	146–151	152–157	158–162	163–167	168–171	172–174	175–177	178–180	181. 182	183–185
Ph. Ch. [B]		1	2–6	7–10	11–14	15–19	20–23	24–27	28–30	31–34	35–37	38–41	42–44
Phys. Rev.	[2] 29. 30	31. 32	33. 34	35. 36	37. 38	39–42	43. 44	45. 46	47. 48	49. 50	51. 52	53. 54	55. 56
Pr. roy. Soc. [A]	113–116	117–121	122–125	126–129	130–133	134–138	139–142	143–147	148–152	153–157	158–163	164–168	169–173
R.	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58
R. A. L.	[6] 5. 6	7. 8	9. 10	11. 12	13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	21. 22	23. 24	25. 26	27. 28	29. [7] 1
Z. anorg. Ch.	159–167	168–176	177–184	185–194	195–202	203–209	210–215	216–220	221–225	226–229	230–234	235–239	240–242
Z. El. Ch.	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
Z. Kr.	65	66–68	69–71	72–75	76–80	81–83	84–86	87–89	90–92	93–95	96. 97	98. 99	100–102
Ж.	59	60	61	62									
Ž. obšč. Chim.					1	2	3	4	5	6	7	8	9

Weitere Abkürzungen.

absol.	= absolut	Kp	= Siedepunkt
ac.	= alicyclisch	Kp_{750}	= Siedepunkt unter 750 mm Druck
äther.	= ätherisch	lin.	= linear
AGFA	= Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation	m- (als Stellungsbezeichnung)	= meta-
akt.	= aktiv	m- (als Konzentrationsangabe)	= molar
alkal.	= alkalisch	Min.	= Minute
alkoh.	= alkoholisch	Mitarb.	= Mitarbeiter
ang.	= angular	Mol.-Gew.	= Molekulargewicht
Anm.	= Anmerkung	Mol.-Refr.	= Molekularrefraktion
ar.	= aromatisch	ms-	= meso-
asymm.	= asymmetrisch	n (in Verbindung mit Zahlen)	= Brechungsindex
At.-Gew.	= Atomgewicht	n- (in Verbindung mit Namen)	= normal
B.	= Bildung	o-	= ortho-
Bac.	= Bacillus	opt.-akt.	= optisch-aktiv
Bact.	= Bacterium	p-	= para-
BASF	= Badische Anilin- und Sodafabrik	p_{a_H}	= negativer Logarithmus der H-Ionen-Aktivität
ber.	= berechnet	prim.	= primär
bzw.	= beziehungsweise	Priv.-Mitt.	= Privatmitteilung
ca.	= circa	racem.	= racemisch
D	= Dichte	RV	= Reduktionsvermögen
D_4^{20}	= Dichte bei 20°, bezogen auf Wasser von 4°	S.	= Seite
Darst.	= Darstellung	s.	= siehe
Dielektr.-Konst.	= Dielektrizitäts-Konstante	s. a.	= siehe auch
ΔF	= Freie Energie	s. o.	= siehe oben
ΔG	= Freie Enthalpie	s. u.	= siehe unten
E	= Erstarrungspunkt	sek.	= sekundär
Einw.	= Einwirkung	spezif.	= spezifisch
EMK	= Elektromotorische Kraft	Spl.	= Supplement
Ergw.	= Ergänzungswerk	Stde., Stdn.	= Stunde, Stunden
F	= Schmelzpunkt	stdg.	= stündig
gem.-	= geminal-	symm.	= symmetrisch
Hptw.	= Hauptwerk	Syst. Nr.	= System-Nummer
inakt.	= inaktiv	Temp.	= Temperatur
k (k_s, k_b)	= elektrolytische Dissoziationskonstanten, bei Ampholyten Dissoziationskonstanten nach der klassischen Theorie	tert.	= tertiär
K (K_S, K_B)	= elektrolytische Dissoziationskonstanten von Ampholyten nach der Zwitterionentheorie	Tl., Tle., Tln.	= Teil, Teile, Teilen
konz.	= konzentriert	V.	= Vorkommen
korr.	= korrigiert	verd.	= verdünnt
		vgl. a.	= vergleiche auch
		vic.	= vicinal
		Vol.	= Volumen
		wäßr.	= wäßrig
		Zers.	= Zersetzung

Übertragung der griechischen Buchstaben in Zahlen.

α	β	γ	δ	ε	ζ	η	ϑ	ι	$\varkappa$	λ	μ	ν	ξ	o	π	ϱ	σ	τ	υ	φ	χ	ψ	ω
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24

Zusammenstellung der Zeichen für Maßeinheiten.

m, cm, mm	=	Meter, Zentimeter, Millimeter
m^2, cm^2, mm^2	=	Quadratmeter, Quadratzentimeter, Quadratmillimeter
m^3, cm^3, mm^3	=	Kubikmeter, Kubikzentimeter, Kubikmillimeter
μ	=	10^{-3} mm
mμ	=	10^{-6} mm
Å	=	10^{-8} cm
l	=	Liter
t, kg, g, mg	=	Tonne, Kilogramm, Gramm, Milligramm
γ	=	μg (10^{-6} g)
h	=	Stunde
min	=	Minute
sec	=	Sekunde
grad	=	Grad
⁰	=	Grad Celsius
⁰K	=	Grad Kelvin (Grad der absoluten Skala)
cal	=	Grammkalorie (kleine Kalorie)
kcal	=	Kilogrammkalorie (große Kalorie)
dyn	=	gcm/sec^2
megadyn	=	10^6 dyn
bar	=	dyn/cm^2 (jetzt 10^6 dyn/cm^2)
Torr	=	1/760 Atm. (phys.)
Atm. (phys.)	≈	760 mm Hg/cm^2
V	=	Volt
Amp.	=	Ampère
Milliamp.	=	Milliampère
Amp.-h	=	Ampère-Stunde
W	=	Watt
kW	=	Kilowatt
Wh	=	Wattstunde
kWh	=	Kilowattstunde
Coul.	=	Coulomb
Ω	=	Ohm
rez. Ohm	=	reziproke Ohm
Joule	=	Joule
D	=	Debye (10^{-18} el. st. e. × cm)

Erklärung der Hinweise auf das Hauptwerk und die Ergänzungswerke.

1. Es bedeutet H Hauptwerk, E I Ergänzungswerk I, E II Ergänzungswerk II. Die Bandzahlen sind in arabischen Ziffern wiedergegeben und durch Fettdruck kenntlich gemacht.

2. In den Seitenüberschriften sind in Fettdruck die Seiten des Hauptwerks angegeben, zu denen die auf der betreffenden Seite des II. Ergänzungswerks befindlichen Ergänzungen gehören.

3. Berichtigungen zum Hauptwerk oder Ergänzungswerk I sind kursiv gedruckt.

ZWEITE ABTEILUNG

ISOCYCLISCHE VERBINDUNGEN

(Fortsetzung)

IX. Amine.

A. Monoamine.

1. Monoamine $C_nH_{2n+1}N$.

1. Amine C_3H_7N.

Aminocyclopropan, Cyclopropylamin $C_3H_7N = \begin{matrix}H_2C\\|\\H_2C\end{matrix}\!\!>CH\cdot NH_2$ (H 3). Zur Bildung aus Cyclopropancarbonsäure-amid vgl. a. DEMJANOW, DOJARENKO, *B.* **56**, 2200.

Dimethylcyclopropylamin $C_5H_{11}N = C_3H_5\cdot N(CH_3)_2$. *B.* In geringer Menge neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von Trimethylcyclopropylammoniumhydroxyd in Gegenwart von platiniertem Ton auf ca. 300° (DEMJANOW, DOJARENKO, *B.* **56**, 2201, 2206). — Sehr flüchtige Flüssigkeit von starkem Geruch. Kp_{731}: 59,8—60,3°. D_4^0: 0,7644; $D_4^{15,5}$: 0,7497. $n_D^{15,5}$: 1,4015. — Chloroaurat. Ziemlich leicht löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser. — Chloroplatinat $2C_5H_{11}N + H_2PtCl_6$. Orangerote Nadeln (aus verd. Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol. — Pikrat. Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 191—192° unter Braunfärbung.

Trimethylcyclopropylammoniumhydroxyd $C_6H_{15}ON = C_3H_5\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Methyljodid auf Cyclopropylamin in methylalkoholischer Kalilauge und Behandlung des entstandenen Jodids mit feuchtem Silberoxyd (DEMJANOW, DOJARENKO, *B.* **56**, 2201). — Nur in wäßr. Lösung erhalten. — Liefert beim Erhitzen in Gegenwart von platiniertem Ton auf ca. 300° Cyclopropen, geringe Mengen Allylen, Trimethylamin und etwas Dimethylcyclopropylamin. — Jodid $C_6H_{14}N\cdot I$. Krystalle (DE., DO., *B.* **56**, 2207).

N.N'-Dicyclopropyl-harnstoff $C_7H_{12}ON_2 = (C_3H_5\cdot NH)_2CO$. *B.* Beim Erwärmen der Alkalisalze des Cyclopropancarbhydroxamsäure-benzoats (E II **9**, 208) mit Wasser auf 90° (JONES, SCOTT, *Am. Soc.* **44**, 415). — Ein nicht rein erhaltenes Präparat schmolz zwischen 172° und 178°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser und Alkalilauge.

Cyclopropylisocyanat $C_4H_5ON = C_3H_5\cdot N:CO$. *B.* Bei der thermischen Zersetzung der Alkalisalze des Cyclopropancarbhydroxamsäure-benzoats (JONES, SCOTT, *Am. Soc.* **44**, 415). — Niedrigsiedendes Öl. — Gibt mit Anilin N-Cyclopropyl-N'-phenyl-harnstoff.

2. Amine C_4H_9N.

Dimethyl-cyclopropylmethyl-amin $C_6H_{13}N = \begin{matrix}H_2C\\|\\H_2C\end{matrix}\!\!>CH\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Trimethyl-cyclopropylmethyl-ammoniumhydroxyd in Gegenwart von platiniertem Ton (DEMJANOW, DOJARENKO, *B.* **56**, 2210). — Bewegliche, sehr leicht flüchtige Flüssigkeit. Kp_{742}: 99,5—100,1°. D_4^0: 0,7963; D_4^{10}: 0,7880; D_4^{15}: 0,7835; D_4^{20}: 0,7705. n_D^{10}: 1,4245. — Hydrochlorid. Sehr hygroskopische Prismen. F: ca. 158—160°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. — Chloroaurat $C_6H_{13}N + HAuCl_4$. Blättchen (aus Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem, ziemlich schwer in heißem Wasser. — Chloroplatinat $2C_6H_{13}N + H_2PtCl_6$. Orangefarbene Prismen (aus konzentrierter wäßriger Lösung durch Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — Pikrat. Gelbe Prismen. F: 103,5—104°.

Trimethyl-cyclopropylmethyl-ammoniumhydroxyd $C_7H_{17}ON = C_3H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Analog Trimethylcyclopropylammoniumhydroxyd (s. o.) (DEMJANOW, DOJARENKO, *B.* **56**, 2209). — Liefert beim Erhitzen in Gegenwart von platiniertem Ton als Hauptprodukt Dimethyl-cyclopropylmethyl-amin neben wechselnden Mengen Trimethylamin, Methylencyclopropan und Butadien-(1.3) (DE., DO.). — Bromid $C_7H_{16}N\cdot Br$. Hygroskopisch. Schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei 135° (v. BRAUN, FUSSGÄNGER, KÜHN, *A.* **445**, 213 Anm. 1). — Jodid $C_7H_{16}N\cdot I$. Prismen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in absol. Alkohol (DE., DO., *B.* **56**, 2211). Färbt sich auch beim Aufbewahren im Dunkeln gelblich. — Chloroplatinat $2C_7H_{16}N\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 220° (v. B., F., K.).

Benzaminomethyl-cyclopropan, N-Cyclopropylmethyl-benzamid, Benzoyl-cyclopropylmethyl-amin $C_{11}H_{13}ON = C_3H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Cyclopropylmethylamin (v. BRAUN, FUSSGÄNGER, KÜHN, *A.* **445**, 211). — F: 74—75°. Kp_{11}: 186—187°. — Gibt beim Behandeln mit Phosphorpentabromid auf dem Wasserbad Brommethyl-cyclopropan, Benzonitril und ein Gemisch nicht näher untersuchter Dibrombutane.

Methyl-cyclopropylmethyl-cyanamid $C_6H_{10}N_2 = C_3H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CN$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Bromcyan auf Methyl-cyclopropylmethyl-benzylamin (Syst. Nr. 1695) (v. BRAUN, FUSSGÄNGER, KÜHN, *A.* **445**, 213). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{11}: 80—83°.

3. Amine $C_5H_{11}N$.

1. ***Aminomethyl-cyclobutan, [Cyclobutyl-methyl]-amin*** $C_5H_{11}N = H_2C{<}{CH_2 \atop CH_2}{>}CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (H 5). Das Phosphat liefert bei der Destillation Cyclopenten (DEMJANOW, DOJARENKO, *B.* **55**, 2727).

Dimethyl-cyclobutylmethyl-amin $C_7H_{15}N = C_4H_7 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ (E I 113). Kp_{737}: 123,5° bis 124° (DEMJANOW, DOJARENKO, *B.* **55**, 2728). — Hydrochlorid. Prismen (aus Wasser).

Trimethyl-cyclobutylmethyl-ammoniumhydroxyd $C_8H_{19}ON = C_4H_7 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ (E I 113). *B.* Das Bromid entsteht beim Behandeln von Brommethyl-cyclobutan mit Trimethylamin in verd. Alkohol bei Zimmertemperatur (v. BRAUN, FUSSGÄNGER, KÜHN, *A.* **445**, 216). — Bromid $C_8H_{18}N \cdot Br$. Hygroskopisch. F: 214°.

Benzaminomethyl-cyclobutan, N-Cyclobutylmethyl-benzamid, Benzoyl-cyclobutylmethyl-amin $C_{12}H_{15}ON = C_4H_7 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Cyclobutylmethylamin und Benzoylchlorid (v. BRAUN, FUSSGÄNGER, KÜHN, *A.* **445**, 215). — Krystalle (aus Alkohol). F: 102°. Kp_{12}: 191—193°. — Gibt beim Erwärmen mit Phosphorpentabromid auf dem Wasserbad Brommethyl-cyclobutan, Benzonitril und ein Gemisch nicht näher untersuchter Dibrompentane.

2. ***[α-Amino-äthyl]-cyclopropan, α-Cyclopropyl-äthylamin*** $C_5H_{11}N = {H_2C \atop H_2C}{>}CH \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ (H 5; E I 113). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 823,1 kcal/Mol (SWIETOSLAWSKI, *Am. Soc.* **42**, 1099; vgl. SUBOW, Ж. **33**, 717, 722; *C.* **1902** I, 161).

Dimethyl-[α-cyclopropyl-äthyl]-amin $C_7H_{15}N = C_3H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* In geringer Menge neben Vinylcyclopropan bei der Destillation von Trimethyl-[α-cyclopropyl-äthyl]-ammoniumhydroxyd (DEMJANOW, DOJARENKO, *B.* **55**, 2721). — Chloroaurat $C_7H_{15}N + HAuCl_4$. Gelbe Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in heißem Wasser. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei 187—188°.

Trimethyl-[α-cyclopropyl-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_8H_{19}ON = C_3H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Analog Trimethylcyclopropylammoniumhydroxyd (S. 3) (DEMJANOW, DOJARENKO, *B.* **55**, 2720). — Liefert bei der Destillation Vinylcyclopropan und geringe Mengen Dimethyl-[α-cyclopropyl-äthyl]-amin. — Jodid $C_8H_{18}N \cdot I$. Prismen (aus Alkohol).

3. ***[β-Amino-äthyl]-cyclopropan, β-Cyclopropyl-äthylamin*** $C_5H_{11}N = {H_2C \atop H_2C}{>}CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von Cyclopropylacetonitril mit Natrium und Alkohol (v. BRAUN, KÜHN, SIDDIQUI, *B.* **59**, 1085). — Leicht löslich in Wasser. Riecht unangenehm basisch.

[β-Benzamino-äthyl]-cyclopropan, N-[β-Cyclopropyl-äthyl]-benzamid, Benzoyl-[β-cyclopropyl-äthyl]-amin $C_{12}H_{15}ON = C_3H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Behandeln von β-Cyclopropyl-äthylamin mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung (v. BRAUN, KÜHN, SIDDIQUI, *B.* **59**, 1085). — Krystalle. F: 46—47°. Kp_{13}: 195°. — Liefert beim Destillieren mit Phosphorpentabromid unter 100 mm Druck β-Cyclopropyl-äthylbromid, Benzonitril und andere Produkte.

4. Amine $C_6H_{13}N$.

1. ***Aminocyclohexan, Cyclohexylamin, Hexahydroanilin*** $C_6H_{13}N = H_2C{<}{CH_2 \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot CH_2}{>}CH \cdot NH_2$ (H 5; E I 114). *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Hydrierung von 2-Chlor-1-nitro-benzol oder 4-Chlor-1-nitro-benzol mit 4 Mol Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz (aus Oxyd) in Alkohol bei 25—30° und 2,5—3 Atm. (ADAMS, COHEN, REES, *Am. Soc.* **49**, 1094, 1095). Bei der Einw. von Ammoniak auf Cyclohexanol in Gegenwart von Nickel im Rührautoklaven bei 150° (GUYOT, FOURNIER, *C. r.* **189**, 929; *Bl.* [4] **47**, 205). Beim Behandeln von Cyclohexanon mit Ammoniak und Wasserstoff in Gegenwart von Nickel in alkoh. Lösung

unter gewöhnlichem Druck bei Zimmertemperatur (MIGNONAC, *C. r.* **172**, 226), in wäßrig-alkoholischer Lösung unter 20 Atm. Druck bei 90° (MI., F.P. 529159; *C.* **1922** IV, 947) oder in wäßr. Lösung unter 5 Atm. bei 90° (SKITA, KEIL, *B.* **61**, 1685). Neben überwiegenden Mengen Dicyclohexylamin bei der Einw. von Ammoniak und Wasserstoff auf Cyclohexanon in Gegenwart von geringen Mengen kolloiden Platins unter 15 Atm. bei 90° (SK., KEIL, *B.* **61**, 1685). Zur Bildung aus Cyclohexanon-oxim durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (H 5) vgl. a. OSTERBERG, KENDALL, *Am. Soc.* **42**, 2619; v. AUWERS, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* **62** [1927], 127. Neben etwas Dicyclohexylamin bei der Hydrierung eines Gemisches aus dem Hydrazon und dem Azin des Cyclohexanons in Gegenwart von Nickel bei 180° (MAILHE, *C. r.* **174**, 466; *Bl.* [4] **31**, 341). Entsteht fast ausschließlich bei der Hydrierung von Anilin in Gegenwart von Kobaltoxyd bei 250—300° und ca. 100 Atm. (I. G. Farbenind., D.R.P. 481984; *C.* **1929** II, 2371; *Frdl.* **16**, 668). Neben anderen Verbindungen bei der Hydrierung von Anilin in Gegenwart von Iridium- oder besser Osmium-Asbest bei 260—300° und ca. 100 Atm. (SSADIKOW, KLEBANSKY, *B.* **61**, 133). Zur Bildung durch Hydrierung von Anilin in Gegenwart von Platinschwarz (aus dem Oxyd) bzw. kolloidem Platin (vgl. E I 114) unter verschiedenen Bedingungen vgl. HIERS, ADAMS, *B.* **59**, 164, 165, 167. Entsteht, meist neben Dicyclohexylamin, aus 3-Amino-phenol, 4-Amino-phenol und in geringerer Menge aus 2-Amino-phenol bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Platin in Essigsäure + Salzsäure bei ca. 70° sowie in analoger Weise aus p-Anisidin und p-Phenetidin bei 40—50° (SKITA, ROLFES, *B.* **53**, 1246, 1254, 1255). Über Bildung aus salzsaurem 3-Amino-phenol durch Hydrierung mit Platin (aus Oxyd) in wäßr. Lösung unter 2—3 Atm. Druck vgl. HECKEL, ADAMS, *Am. Soc.* **47**, 1714, 1718. Bei der Hydrierung von 2.6-Methylen-piperidin[1]) in Gegenwart von Palladiumkohle in Methanol (v. BRAUN, HAENSEL, ZOBEL, *A.* **462**, 300). Die Bildung von Cyclohexylamin bei der Reduktion des Lactams der ε-Amino-capronsäure (Syst. Nr. 3179) mit Natrium in Alkohol (vgl. H 5) konnte von MÜLLER, BLEIER (*M.* **50**, 399) nicht bestätigt werden. — Trennung von Dicyclohexylamin durch Umsetzung mit Ameisensäure-methylester und Destillation der entstandenen Säureamide: I. G. Farbenind., D.R.P. 454459; *C.* **1928** I, 2540; *Frdl.* **16**, 309.

Kp_{744}: 132—133°; Kp_{26}: 35—36° (HIERS, ADAMS, *B.* **59**, 170). $D_4^{14,1}$: 0,8775; $n_\alpha^{14,1}$: 1,4605; $n_{587,5}^{14,1}$: 1,4632; $n_\beta^{14,1}$: 1,4691 (v. AUWERS, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* **62**, 127; *C.* **1927** II, 1562). Bildet mit Wasser ein konstant siedendes Gemisch (Kp_{748}: 94—95°; 59,2% Cyclohexylamin) (H., AD.).

Liefert beim Erwärmen mit Dimethylsulfat in Äther Methylcyclohexylamin und wenig Dimethylcyclohexylamin (SKITA, ROLFES, *B.* **53**, 1249). Letztgenannte Verbindung entsteht als Hauptprodukt beim Erhitzen von Cyclohexylamin mit Formaldehyd und Ameisensäure in wäßr. Lösung im Rohr auf 120° (SK., R., *B.* **53**, 1250). Bei der Hydrierung eines Gemisches von Cyclohexylamin und Aceton in Gegenwart von kolloidem Platin bei Zimmertemperatur und 3 Atm. Druck erhält man Isopropylcyclohexylamin (SKITA, KEIL, *B.* **61**, 1686), bei analoger Behandlung mit Acetonylaceton und Wasserstoff entstehen 5-Cyclohexylamino-hexanol-(2) und 1-Cyclohexyl-2.5-dimethyl-pyrrolidin (Syst. Nr. 3040) (SK., K., *B.* **62**, 1145; *Z. ang. Ch.* **42**, 502). Gibt beim Behandeln mit Brenztraubensäure in Äther α-Oxy-α-cyclohexylamino-propionsäure (SKITA, WULFF, *A.* **453**, 203). Reagiert mit Benzylidenbrenztraubensäure in kaltem absolutem Alkohol unter Bildung von α-Oxo-γ-cyclohexylamino-γ-phenyl-buttersäure (SK., WU., *A.* **455**, 21, 28). Beim Erwärmen mit Epichlorhydrin (Syst. Nr. 2362) auf dem Wasserbad bildet sich β.β'-Bis-cyclohexylamino-isopropylalkohol (WEDEKIND, BRUCH, *A.* **471**, 95). — Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel: Höchster Farbw., D.R.P. 360221; *C.* **1923** II, 243; *Frdl.* **15**, 1775. — Das Phenylharnstoffderivat $C_{13}H_{18}ON_2$ schmilzt bei 182°, das Phenylthioharnstoffderivat $C_{13}H_{18}N_2S$ bei 150—151° (SK., R., *B.* **53**, 1247, 1248).

Hydrochlorid $C_6H_{13}N + HCl$ (H 6). F: 206° (MAILHE, *Bl.* [4] **31**, 341), 204—205° (HECKEL, ADAMS, *Am. Soc.* **47**, 1714). — Hydrobromid (H 6). F: 195° (OSTERBERG, KENDALL, *Am. Soc.* **42**, 2619). — Carbonat. F: 110° (O., K.). — Methylschwefelsaures Salz $C_6H_{13}N + CH_4O_4S$. Nadeln (aus Eisessig + Äther). F: 103° (SKITA, ROLFES, *B.* **53**, 1249). — Acetat. F: 147° (O., K.).

Verbindung $C_{16}H_{21}O_3N$. Diese von SKITA, WULFF (*A.* **455**, 21, 28) beschriebene Verbindung ist als γ-Cyclohexylamino-α-oxo-γ-phenyl-buttersäure, Syst. Nr. 1916, eingeordnet.

Funktionelle Derivate des Cyclohexylamins.

Methylamino-cyclohexan, Methylcyclohexylamin $C_7H_{15}N = C_6H_{11}\cdot NH\cdot CH_3$ (H 6; E I 114). *B.* Als Hauptprodukt beim Erwärmen von Cyclohexylamin mit Dimethylsulfat in Äther (SKITA, ROLFES, *B.* **53**, 1249). Bei der Hydrierung von salzsaurem Methylanilin in Gegenwart von Platinschwarz (aus Oxyd) in 75%igem Alkohol bei 20—55° unter 2—3 Atm. Druck oder

[1]) Zur Konstitution vgl. noch v. BRAUN, SCHWARZ, *A.* **481** [1930], 56; keine neuere Literatur.

bei der Hydrierung von Methylanilin in Gegenwart von kolloidem Platin (vgl. E I 114) unter verschiedenen Bedingungen (HIERS, ADAMS, *B.* **59**, 163). Neben 4-Methylamino-cyclohexanol-(1) bei der Hydrierung von salzsaurem 4-Methylamino-phenol in Gegenwart von Platinschwarz (aus Oxyd) in wäßr. Lösung unter 2—3 Atm. Druck (HECKEL, ADAMS, *Am. Soc.* **47**, 1717). — Kp_{748}: 145—147° (HIE., A., *B.* **59**, 170); Kp_{740}: 147—148° (HE., A., *Am. Soc.* **47**, 1717). — Liefert beim Aufbewahren mit Phenacylbromid in einer Wasserstoff-Atmosphäre Methylcyclohexyl-phenacyl-amin, geringe Mengen Methylcyclohexylamin-benzoat und andere Produkte; bei Zutritt von Luft entsteht Methylcyclohexylamin-benzoat in größerer Menge (MEISENHEIMER, Mitarb., *B.* **57**, 1756). — Hydrochlorid (E I 114). Nadeln. F: 176° (SK., R., *B.* **53**, 1249). — Pikrat $C_7H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 170° (SK., R., *B.* **53**, 1250). — Benzoat $C_7H_{15}N + C_7H_6O_2$. *B.* In geringer Menge bei der Einw. von Luft auf Methyl-cyclohexyl-phenacyl-amin in Äther (MEI., Mitarb., *B.* **57**, 1756). Nadeln. Schmilzt zwischen 130° und 135°. Leicht löslich in fast allen Lösungsmitteln.

Dimethylamino-cyclohexan, Dimethylcyclohexylamin $C_8H_{17}N = C_6H_{11} \cdot N(CH_3)_2$ (H 6; E I 114). *B.* Beim Erhitzen von Cyclohexylamin mit Formaldehyd und Ameisensäure in wäßr. Lösung im Rohr auf 120° (SKITA, ROLFES, *B.* **53**, 1250). Durch Hydrierung von salzsaurem Dimethylanilin in Gegenwart von Platinschwarz (aus Oxyd) in 75%igem Alkohol bei 70° und 2—3 Atm. (HIERS, ADAMS, *B.* **59**, 165, 167). Zur Bildung durch Hydrierung von Dimethylanilin in Gegenwart von kolloidem Platin (E I 114) unter verschiedenen Bedingungen vgl. HIERS, A., *B.* **59**, 164. Bei der Destillation von Trimethylcyclohexylammoniumhydroxyd (MENZIES, ROBINSON, *Soc.* **125**, 2165; vgl. dagegen SK., R., *B.* **53**, 1250). Neben anderen Produkten bei der Hydrierung von salzsaurem 3- oder 4-Dimethylamino-phenol in Gegenwart von Platinschwarz (aus Oxyd) in wäßr. Lösung unter 2—3 Atm. Druck (HECKEL, ADAMS, *Am. Soc.* **47**, 1716, 1717). — Kp_{748}: 159—161° (HIERS, A., *B.* **59**, 170); Kp_{740}: 161°; Kp_{18}: 55—56° (HE., A.). — Liefert beim Behandeln mit Nitrosylchlorid in Äther N-Nitroso-N-methyl-cyclohexylamin (SK., R.). — $C_8H_{17}N + HBr$. Krystalle. F: 197° (WIELAND, SCHÖPF, HERMSEN, *A.* **444**, 66). — Pikrat $C_8H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$ (H 6). Stäbchen (aus Alkohol). F: 181° (SK., R.).

Trimethylcyclohexylammoniumhydroxyd $C_9H_{21}ON = C_6H_{11} \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ (vgl. H 6). *B.* Das Jodid entsteht aus Dimethylcyclohexylamin und Methyljodid in alkoh. Lösung (SKITA, ROLFES, *B.* **53**, 1250). Das Methylsulfat bildet sich bei der Einw. von überschüssigem Dimethylsulfat auf Cyclohexylamin in verd. Kalilauge (MENZIES, ROBINSON, *Soc.* **125**, 2165). Das freie Hydroxyd erhält man beim Schütteln des Jodids mit Silberoxyd in wäßr. Lösung (SK., R.). — Bei der Destillation des Hydroxyds entsteht nach MENZIES, ROBINSON neben Cyclohexen hauptsächlich Dimethylcyclohexylamin; SKITA, ROLFES erhielten beim Eindampfen der wäßr. Lösung Cyclohexen und Trimethylamin. — Jodid $C_9H_{20}N \cdot I$ (H 6). Nadeln (aus Alkohol). F: 277° (SK., R.).

Äthylamino-cyclohexan, Äthylcyclohexylamin $C_8H_{17}N = C_6H_{11} \cdot NH \cdot C_2H_5$ (H 6; E I 114). *B.* Bei der Hydrierung eines Gemisches von Cyclohexanon und Äthylamin in Gegenwart von kolloidem Platin in wäßr. Lösung unter 3 Atm. Druck bei Zimmertemperatur (SKITA, KEIL, *B.* **61**, 1459; vgl. a. SK., K., *M.* **53/54**, 758). Beim Behandeln von Cyclohexylamin mit Äthyljodid unter Eiskühlung (SK., ROLFES, *B.* **53**, 1251) oder mit Äthylbromid in Gegenwart von überschüssigem Kaliumhydroxyd, anfangs unter Kühlung, dann auf dem Wasserbad (WEDEKIND, BRUCH, *A.* **471**, 91). — Hydrochlorid $C_8H_{17}N + HCl$. Krystalle (aus Wasser). F: 184° (SK., R., *B.* **53**, 1252). — Pikrat $C_8H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 133° (SK., R.).

Diäthylamino-cyclohexan, Diäthylcyclohexylamin $C_{10}H_{21}N = C_6H_{11} \cdot N(C_2H_5)_2$ (H 6; E I 114). *B.* Beim Kochen von Cyclohexylamin mit Äthyljodid und Kaliumhydroxyd (SKITA, ROLFES, *B.* **53**, 1252). Neben 3-Diäthylamino-cyclohexanol-(1) bei der Hydrierung von salzsaurem 3-Diäthylamino-phenol in Wasser bei Gegenwart von Platinschwarz (aus Oxyd) unter 2—3 Atm. Druck (HECKEL, ADAMS, *Am. Soc.* **47**, 1717). — Kp_{740}: 192—193°; Kp_{20}: 85—86° (H., A.). — Hydrochlorid. Schmilzt oberhalb 230° (SK., R.). — Pikrat $C_{10}H_{21}N + C_6H_3O_7N_3$ (H 6). Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 98° (SK., R.).

Propylamino-cyclohexan, Propylcyclohexylamin $C_9H_{19}N = C_6H_{11} \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ (E I 114). *B.* Neben anderen Produkten bei der Hydrierung eines Gemisches von Cyclohexanon und Propionitril in Gegenwart von kolloidem Platin in Wasser unter 3 Atm. Druck bei Zimmertemperatur (SKITA, KEIL, *M.* **53/54**, 758). — Das Phenylharnstoffderivat $C_{16}H_{24}ON_2$ schmilzt bei 122—123°. — $C_9H_{19}N + HCl$. F: 248—250°.

Isopropylamino-cyclohexan, Isopropylcyclohexylamin $C_9H_{19}N = C_6H_{11} \cdot NH \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Hydrierung eines Gemisches von Aceton und Cyclohexylamin in Gegenwart von kolloidem Platin in Wasser unter 3 Atm. Druck bei Zimmertemperatur (SKITA, KEIL, *B.* **61**, 1686). — Kp: 169—171°. — Hydrochlorid $C_9H_{19}N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 204—205°. — Pikrat. Krystalle (aus Wasser). F: 142°. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Butylamino-cyclohexan, Butylcyclohexylamin $C_{10}H_{21}N = C_6H_{11} \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Analog Propylcyclohexylamin (SKITA, KEIL, *M.* 53/54, 759). — Kp: 207°. — $C_{10}H_{21}N + HCl$. F: 290°.

sek.-Butylamino-cyclohexan, sek.-Butylcyclohexylamin $C_{10}H_{21}N = C_6H_{11} \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Analog Isopropylcyclohexylamin (SKITA, KEIL, *B.* 61, 1687). — Kp: 193°. — Hydrochlorid $C_{10}H_{21}N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 211°. — Pikrat. Krystalle (aus Wasser). F: 118°. Schwer löslich in Wasser.

Pentyl-(3)-cyclohexyl-amin, [α-Äthyl-propyl]-cyclohexyl-amin $C_{11}H_{23}N = C_6H_{11} \cdot NH \cdot CH(C_2H_5)_2$. *B.* Analog Isopropylcyclohexylamin (SKITA, KEIL, *B.* 61, 1687). — Kp: 208° bis 209°. — Hydrochlorid $C_{11}H_{23}N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 178°. — Pikrat Krystalle (aus Wasser). F: 124°. Schwer löslich in Wasser.

8-Cyclohexylamino-2.6-dimethyl-octan, [γ.η-Dimethyl-n-octyl]-cyclohexyl-amin $C_{16}H_{33}N = C_6H_{11} \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Hydrierung von Citryliden-cyclohexylamin in Gegenwart von kolloidem Platin in Alkohol + Essigsäure unter 3 Atm. Druck bei Zimmertemperatur (SKITA, KEIL, *B.* 61, 1454). — Kp_{14}: 151—153°. — Das Pikrolonat schmilzt bei 174—175°. — Hydrochlorid $C_{16}H_{33}N + HCl$. Krystalle (aus Wasser). F: 154—155°. Schwer löslich.

Dicyclohexylamin $C_{12}H_{23}N = (C_6H_{11})_2NH$ (H 6; E I 114). *B.* Bei wiederholter Einw. von Ammoniak auf Cyclohexanol in Gegenwart von Nickel im Rührautoklaven bei 190° (GUYOT, FOURNIER, *C. r.* 189, 929; *Bl.* [4] 47, 206). Entsteht nach dem gleichen Verfahren auch bei der Einw. von Cyclohexylamin auf Cyclohexanol bei 180—190° (G., F.). Neben Cyclohexanol beim Behandeln von Cyclohexanon mit Ammoniak und Wasserstoff in Gegenwart von kolloidem Platin in wäßr. Lösung unter 3 Atm. Druck bei Zimmertemperatur (SKITA, KEIL, *B.* 61, 1458; vgl. a. SK., KEIL, *B.* 61, 1685). In geringer Menge neben Cyclohexylamin bei der Hydrierung eines Gemisches aus dem Hydrazon und dem Azin des Cyclohexanons in Gegenwart von Nickel bei 180° (MAILHE, *C. r.* 174, 466; *Bl.* [4] 31, 341). Bei der Hydrierung eines Gemisches äquimolekularer Mengen Cyclohexanon und Cyclohexylamin in Gegenwart von kolloidem Platin in wäßr. Lösung unter 3 Atm. Druck bei Zimmertemperatur oder bei 90° (SK., KEIL, *B.* 61, 1686). Neben anderen Produkten bei der Hydrierung von Anilin in Gegenwart von Iridium- oder besser Osmium-Asbest bei 260—300° und ca. 100 Atm. Druck (SSADIKOW, KLEBANSKY, *B.* 61, 133). Zur Bildung durch Hydrierung von Anilin in Gegenwart von Platinschwarz (aus Oxyd) bzw. kolloidem Platin (vgl. E I 114) unter verschiedenen Bedingungen vgl. HIERS, ADAMS, *B.* 59, 164, 165, 167. Dicyclohexylamin entsteht ferner aus Diphenylaminhydrochlorid durch Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz (aus Oxyd) in absol. Alkohol unter 3 Atm. Druck bei 50° (HIERS, A., *Am. Soc.* 49, 1102). In geringer Menge bei analoger Behandlung von Triphenylamin in salzsaurer Lösung (HIERS, A., *Am. Soc.* 49, 1102). Neben Cyclohexylamin bei der Hydrierung von 3-Amino-phenol oder 4-Amino-phenol in Gegenwart von kolloidem Platin in Essigsäure + Salzsäure bei 60—70° sowie in analoger Weise aus p-Anisidin und p-Phenetidin bei 40—50° (SKITA, ROLFES, *B.* 53, 1254, 1255). Aus salzsaurem 3-Amino-phenol durch Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz (aus Oxyd) in wäßr. Lösung unter 2—3 Atm. Druck, neben Cyclohexylamin und 3-Cyclohexylamino-cyclohexanol-(1) (HECKEL, ADAMS, *Am. Soc.* 47, 1714, 1718). — Trennung von Cyclohexylamin durch Umsetzung mit Ameisensäuremethylester und Destillation der entstandenen Säureamide: I. G. Farbenind., D.R.P. 454459; *C.* 1928 I, 2540; *Frdl.* 16, 309.

F: 20° (SKITA, ROLFES, *B.* 53, 1251), 17° (MAILHE, *Bl.* [4] 31, 341). Kp_{26}: 136—138° (HIERS, ADAMS, *B.* 59, 170; *Am. Soc.* 49, 1102); Kp_{17}: 118—120° (HECKEL, A., *Am. Soc.* 47, 1718). — Liefert beim Leiten über Platin-Kohle bei 300° Carbazol (ZELINSKY, TITZ, GAVERDOWSKAJA, *B.* 59, 2592). Bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton bei Zimmertemperatur bilden sich Adipinsäure-mono-cyclohexylamid (S. 11) und wenig Cyclohexanon (WIELAND, SCHAMBERG, *B.* 53, 1335). Gibt beim Behandeln mit Chlor Dicyclohexylchloramin (S. 13), Dicyclohexylamin-hydrochlorid und harzige Produkte; Dicyclohexylchloramin erhält man vorteilhafter bei der Einw. einer konz. Lösung von unterchloriger Säure auf Dicyclohexylamin-dicarbonat (FOUQUE, *A. ch.* [9] 15, 312, 313). Dicyclohexylamin liefert beim Behandeln mit Cyclohexylbromid in absol. Alkohol Dicyclohexylamin-hydrobromid und Cyclohexen (HIERS, A., *Am. Soc.* 49, 1103). Gibt mit Phenol, 2- und 4-Nitro-phenol, Hydrochinon und Acetylaceton unbeständige Additionsprodukte (F., *A. ch.* [9] 15, 309). Reagiert, auch in Gegenwart von Lösungsmitteln, sehr heftig mit flüssiger Cyansäure unter Bildung eines viel Cyanursäure enthaltenden Produkts; bei der Einw. von Kaliumisocyanat auf Dicyclohexylaminsulfat entsteht N.N-Dicyclohexyl-harnstoff (F., *A. ch.* [9] 15, 310). — Quantitative Bestimmung durch Titration mit Schwefelsäure oder durch Überführung in das Hydrochlorid: F., *A. ch.* [9] 15, 316, 317. Bestimmung in Salzen und leicht verseifbaren Derivaten auf Grund der Flüchtigkeit mit Wasserdampf: F., *A. ch.* [9] 15, 317.

Die Salze schmecken sauer bis bitter (FOUQUE, *A. ch.* [9] 15, 300). — $C_{12}H_{23}N+HF$. Nadeln, die langsam Fluorwasserstoff abspalten. Sublimiert bei starkem Erhitzen unter teilweiser Zersetzung (F.). Löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{12}H_{23}N+2HF$. Prismen, die sich schnell unter Abspaltung von Fluorwasserstoff trüben. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (F.). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — $C_{12}H_{23}N+HCl$ (H 6; E I 115). F: 344° (korr.) (SKITA, BERENDT, *B.* 52 [1919], 1526), 339—342° (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 47, 1718), ca. 340° (SK., KEIL, *B.* 61, 1458); zersetzt sich bei ca. 350° (F.). Leicht löslich in Alkohol und in siedendem Wasser, sehr schwer in Chloroform und Äther (F.). — $C_{12}H_{23}N+HBr$. Nadeln. Sublimiert bei 310—320° (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 49, 1103). Zersetzt sich bei ca. 350° (F.). Löslich in siedendem Wasser, schwerer löslich in Alkohol, schwer in Äther und in kaltem Wasser (F.). — $C_{12}H_{23}N+HI$. Blättchen. Zersetzt sich oberhalb 300° (F.). Löslich in warmem Methanol und Alkohol, schwer löslich in Chloroform, sehr schwer in kaltem Wasser, fast unlöslich in Äther. — $2C_{12}H_{23}N+H_2SO_4+H_2O$. Tetragonale Krystalle (aus Alkohol). Löslichkeit in Wasser zwischen 0° (ca. 24%) und 88° (ca. 41%): F., *A. ch.* [9] 15, 303. 90%iger Alkohol löst in der Kälte 35%, in der Siedehitze 60%; aus der heißen gesättigten alkoholischen Lösung scheiden sich alkoholhaltige Nadeln ab, die an der Luft wieder in das Salz $2C_{12}H_{23}N+H_2SO_4+H_2O$ übergehen. Unlöslich in Äther. — $3C_{12}H_{23}N+2H_2SO_4$. Nadeln. F: 187° (F.). Löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther. — $C_{12}H_{23}N+H_2SO_4$. Hygroskopische Nadeln. F: 182° (F.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, fast unlöslich in Äther. Löst sich in überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure. — $2C_{12}H_{23}N+H_2CrO_4$. Citronengelbe Krystalle. Zersetzt sich von 100° an (F.). Löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther. Zersetzt sich in alkoh. Lösung wie die nachstehenden Chromate unter Abscheidung eines braunen Niederschlags. — $2C_{12}H_{23}N+H_2Cr_2O_7$. Rote Blättchen. Zersetzt sich heftig beim Erhitzen (F.). Löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther und Benzol. — $2C_{12}H_{23}N+H_2Cr_3O_{10}$. Tief rotbraune Krystalle. Zersetzt sich heftig beim Erhitzen (F.). Löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther. — $C_{12}H_{23}N+HNO_3$. Blättchen. Zersetzt sich heftig beim Erhitzen (F.). Leicht löslich in heißem Alkohol und in Chloroform, löslich in Wasser, unlöslich in Äther. — $C_{12}H_{23}N+H_3PO_4$. Krystalle. F: 225°; zersetzt sich bei höherer Temperatur (F.). Löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{12}H_{23}N+H_2CO_3$. Nadeln. F: 61° (Zers.) (F.). Löslich in Wasser, schwer löslich in Äther, unlöslich in Petroläther. Löst sich in Alkohol unter Zersetzung. — Pikrat $C_{12}H_{23}N+C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen. F: 173° (F.). Löslich in Alkohol. Wird durch heißes Wasser leicht hydrolysiert. — Acetat $C_{12}H_{23}N+C_2H_4O_2$. Nadeln. F: 65°; zersetzt sich bei starkem Erhitzen (F.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und anderen organischen Lösungsmitteln. — Oxalat $C_{12}H_{23}N+C_2H_2O_4$. Nadeln. F: 206° (F.). Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in Wasser.

Methyldicyclohexylamin $C_{13}H_{25}N = (C_6H_{11})_2N\cdot CH_3$ (E I 115). *B.* In geringer Menge neben Methylcyclohexylamin bei der Hydrierung von Methylanilin-hydrochlorid in Gegenwart von viel Platinschwarz (aus Oxyd) in 75%igem Alkohol unter 2—3 Atm. Druck bei 70° (HIERS, ADAMS, *B.* 59, 165, 167). — Kp_{749}: 263—265°; Kp_{26}: 140—141° (H., A.). — Gibt bei der Einw. von Nitrosylchlorid in Äther N-Nitroso-dicyclohexylamin (SKITA, ROLFES, *B.* 53, 1251).

Dimethyldicyclohexylammoniumhydroxyd $C_{14}H_{29}ON = (C_6H_{11})_2N(CH_3)_2\cdot OH$. — Jodid $C_{14}H_{28}N\cdot I$. *B.* Neben Dicyclohexylamin-hydrojodid beim Behandeln von Dicyclohexylamin mit Methyljodid (FOUQUE, *A. ch.* [9] 15, 310, 311). Prismen. F: 216° (Zers.). Leicht löslich in warmem, schwer in kaltem Wasser.

Äthyldicyclohexylamin $C_{14}H_{27}N = (C_6H_{11})_2N\cdot C_2H_5$ (E I 115). *B.* Das Hydrojodid bildet sich neben sehr wenig Diäthyldicyclohexylammoniumjodid beim Behandeln von Dicyclohexylamin mit Äthyljodid (FOUQUE, *A. ch.* [9] 15, 311). — Kp: 273°. — Hydrojodid. Schwer löslich.

Diäthyldicyclohexylammoniumhydroxyd $C_{16}H_{33}ON = (C_6H_{11})_2N(C_2H_5)_2\cdot OH$. — Jodid $C_{16}H_{32}N\cdot I$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. Entsteht in besserer Ausbeute beim Erhitzen von Äthyldicyclohexylamin mit überschüssigem Äthyljodid auf dem Wasserbad (FOUQUE, *A. ch.* [9] 15, 312). Tafeln. F: 224°. Löslich in Wasser und Alkohol.

Tricyclohexylamin $C_{18}H_{33}N = (C_6H_{11})_3N$. *B.* Als Hauptprodukt bei der Hydrierung von Triphenylamin in absol. Alkohol + konz. Salzsäure unter 3 Atm. Druck in Gegenwart von Platinschwarz (aus dem Oxyd) bei 50° (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 49, 1101, 1102). — Schwach riechendes Öl. Kp_4: 170—171°. D_4^{20}: 0,9993. n_D^{18}: 1,5468. Bildet mit Triphenylamin ein konstant siedendes Gemisch (Kp_{10}: 192—193°; 88—90% Tricyclohexylamin). — $C_{18}H_{33}N+HBr$. Krystalle (aus Essigester). F: 225—226°. — Pikrat. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 179—180°.

[β-Oxy-äthyl]-cyclohexyl-amin, β-Cyclohexylamino-äthylalkohol $C_8H_{17}ON = C_6H_{11}\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von Cyclohexylamin mit Glykolchlorhydrin (WEDEKIND, BRUCH,

A. **471**, 92). — Öl. Kp_{752}: 234—236°; Kp_{11}: 119°. — Pikrat $C_8H_{17}ON + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 129°.

Methyl-[β-oxy-äthyl]-cyclohexyl-amin $C_9H_{19}ON = C_6H_{11}\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von [β-Oxy-äthyl]-cyclohexyl-amin mit Methyljodid (WEDEKIND, BRUCH, *A.* **471**, 93). Aus Methylcyclohexylamin und Glykolchlorhydrin (W., B., *A.* **471**, 94). — Kp_{12}: 110°; Kp_{10}: 106°.

Dimethyl-[β-oxy-äthyl]-cyclohexyl-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{23}O_2N = C_6H_{11}\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. — Jodid $C_{10}H_{22}ON\cdot I$. *B.* Aus Methyl-[β-oxy-äthyl]-cyclohexyl-amin und Methyljodid in Äther (WEDEKIND, BRUCH, *A.* **471**, 93). Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 160° bis 161°.

Äthyl-[β-oxy-äthyl]-cyclohexyl-amin $C_{10}H_{21}ON = C_6H_{11}\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Äthylcyclohexylamin und Glykolchlorhydrin beim Erhitzen auf dem Wasserbad (WEDEKIND, BRUCH, *A.* **471**, 91). Beim Behandeln von [β-Oxy-äthyl]-cyclohexyl-amin mit Äthyljodid, anfangs unter Kühlung, dann bei 50° (W., BR., *A.* **471**, 93). — Öl von schwach basischem, lauchartigem Geruch. Kp_{750}: 240—241°; Kp_{14}: 120°. — Pikrat $C_{10}H_{21}ON + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 79—80°.

Diäthyl-[β-oxy-äthyl]-cyclohexyl-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{27}O_2N = C_6H_{11}\cdot N(C_2H_5)_2(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. — Jodid $C_{12}H_{26}ON\cdot I$. *B.* Aus Äthyl-[β-oxy-äthyl]-cyclohexyl-amin und Äthyljodid, zuletzt bei 50° (WEDEKIND, BRUCH, *A.* **471**, 92). Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 180°.

2-Cyclohexylamino-propanol-(1), [β-Oxy-isopropyl]-cyclohexyl-amin $C_9H_{19}ON = C_6H_{11}\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Hydrierung eines Gemisches äquimolekularer Mengen Oxyaceton und Cyclohexylamin in Gegenwart von kolloidem Platin in wäßr. Lösung unter 3 Atm. Druck bei Zimmertemperatur (SKITA, KEIL, *B.* **61**, 1691; *Z. ang. Ch.* **42**, 502). — Krystalle. Kp_{13}: 116—117°. — $C_9H_{19}ON + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 148—149°.

[δ-Phenoxy-butyl]-cyclohexyl-amin $C_{16}H_{25}ON = C_6H_{11}\cdot NH\cdot [CH_2]_4\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Hydrierung von γ-Phenoxy-butyronitril in Cyclohexanol in Gegenwart von Nickel bei 110—130° und 20 Atm. (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* **56**, 1994). — Basisch riechendes Öl. Kp_{16}: 177—179°. — Pikrat $C_{16}H_{25}ON + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 110°.

4-Cyclohexylamino-pentanol-(2) $C_{11}H_{23}ON = C_6H_{11}\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Durch Hydrierung eines Gemisches von 1 Mol Acetylaceton und 2 Mol Cyclohexylamin in salzsaurer Suspension in Gegenwart von kolloidem Platin unter 3 Atm. Druck (SKITA, KEIL, *B.* **61**, 1690; *Z. ang. Ch.* **42**, 502). — Kp_{13}: 123—125°. — $C_{11}H_{23}ON + HCl$. Blättchen (aus Aceton), Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 157—158°.

5-Cyclohexylamino-hexanol-(2) $C_{12}H_{25}ON = C_6H_{11}\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Neben 1-Cyclohexyl-2.5-dimethyl-pyrrolidin bei der Hydrierung eines Gemisches von Acetonylaceton und Cyclohexylamin in Gegenwart von kolloidem Platin in wäßr. Lösung unter 3 Atm. Druck (SKITA, KEIL, *B.* **62**, 1145; *Z. ang. Ch.* **42**, 502). — Krystalle (aus Ligroin). F: 76—77°. Kp_{21}: 153°. — Pikrat $C_{12}H_{25}ON + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 150° bis 151°.

4-Cyclohexylamino-3-methyl-pentanol-(2) $C_{12}H_{25}ON = C_6H_{11}\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Durch Hydrierung eines Gemisches äquimolekularer Mengen ms-Methyl-acetylaceton und Cyclohexylamin in Gegenwart von kolloidem Platin in wäßr. Lösung unter 3 Atm. Druck, zuletzt bei 60° (SKITA, KEIL, *B.* **62**, 1146). — Kp_1: 104—106°. — Pikrat $C_{12}H_{25}ON + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus 30%igem Alkohol). F: 157—159°.

[l-arabo-β.γ.δ.ε-Tetraoxy-pentyl]-cyclohexyl-amin, N-Cyclohexyl-l-arabinamin $C_{11}H_{23}O_4N$

$$= HO\cdot CH_2-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-CH_2\cdot NH\cdot C_6H_{11}.$$

B. Durch Hydrierung eines Gemisches von l-Arabinose und Cyclohexylamin in Gegenwart von kolloidem Platin in wäßr. Lösung unter 3 Atm. Druck (SKITA, KEIL, *B.* **61**, 1692). — Krystalle (aus Alkohol). F: 135—137°. — $C_{11}H_{23}O_4N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 167°.

[d-manno-β.γ.δ.ε.ζ-Pentaoxy-hexyl]-cyclohexyl-amin, N-Cyclohexyl-d-mannamin

$$C_{12}H_{25}O_5N = HO\cdot CH_2-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-CH_2\cdot NH\cdot C_6H_{11}.$$

B. Analog der vorangehenden Verbindung (SKITA, KEIL, *B.* **61**, 1692; *Z. ang. Ch.* **42**, 502). — F: 147—148° (SK., K., *Z. ang. Ch.* **42**, 502). — $C_{12}H_{25}O_5N + HCl$. F: 165—167°.

Äthyliden-cyclohexylamin, Acetaldehyd-cyclohexylimid $C_8H_{15}N = C_6H_{11}\cdot N:CH\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetaldehyd und Cyclohexylamin in Äther unter Kühlung (SKITA, WULFF, *A.* **453**, 201). — Flüssigkeit. Kp_{15}: 56—58°. — Zersetzt sich allmählich unter Gelbfärbung. Gibt beim Behandeln mit Brenztraubensäure in Äther unter Kühlung α-Cyclohexylimino-propionsäure (S. 13); beim Behandeln mit Brenztraubensäure in Alkohol und nachfolgender Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Platin bei 1 Atm. Überdruck erhält man Cyclohexyl-dl-alanin (S. 12).

Propyliden-cyclohexylamin, Propionaldehyd-cyclohexylimid $C_9H_{17}N = C_6H_{11}\cdot N:CH\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (SKITA, WULFF, *A.* **453**, 202). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{15}: 59—61° (SK., W., *A.* **453**, 202). — Zersetzt sich langsam unter Gelbfärbung (SK., W., *A.* **453**, 202). Liefert beim Behandeln mit Brenztraubensäure in Äther α-Oxy-α-cyclohexylamino-propionsäure (S. 13), beim Behandeln mit Brenztraubensäure in Alkohol und nachfolgender Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Platin Cyclohexyl-dl-alanin (S. 12) (SK., W., *A.* **453**, 202, 203). Bei der Einw. von Brenztraubensäure in Alkohol unter Eiskühlung und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Benzaldehyd erhält man α-Cyclohexylimino-β-benzyliden-propionsäure (S. 13) (SK., W., *A.* **455**, 31).

Isoamyliden-cyclohexylamin, Isovaleraldehyd-cyclohexylimid $C_{11}H_{21}N = C_6H_{11}\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isovaleraldehyd und Cyclohexylamin unter starker Kühlung (SKITA, WULFF, *A.* **453**, 198). — Kp: 207—209°. — Gibt bei der Behandlung mit Brenztraubensäure in der Kälte, anschließenden Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Platin in verd. Alkohol und nachfolgenden Veresterung mit alkoh. Salzsäure α-Cyclohexylamino-δ-isopropyl-n-valeriansäure-äthylester (S. 12).

Citryliden-cyclohexylamin, Citral-cyclohexylimid $C_{16}H_{27}N = C_6H_{11}\cdot N:CH\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Aus Citral und Cyclohexylamin unter Eiskühlung (SKITA, KEIL, *B.* **61**, 1454). — Kp_{18}: 170—172°. — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Platin in Alkohol + Essigsäure unter 3 Atm. Druck bei Zimmertemperatur 8-Cyclohexylamino-2.6-dimethyl-octan (S. 7).

Cyclohexyliden-cyclohexylamin, Cyclohexanon-cyclohexylimid $C_{12}H_{21}N = C_6H_{11}\cdot N:C\!<\!{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}\!>\!CH_2$. *B.* Bei der Hydrierung von Cyclohexanonoxim in Gegenwart von Nickel in absol. Alkohol unter gewöhnlichem Druck (MIGNONAC, *C. r.* **170**, 937). — Flüssigkeit. Kp_9: 117—118°. D_4^{21}: 0,940. n_D^{21}: 1,4972. — Zersetzt sich an feuchter Luft zu Cyclohexanon und Cyclohexylamin. — $C_{12}H_{21}N + HCl$. F: ca. 180° (Zers.). Hygroskopisch. Wird durch Wasser sehr leicht hydrolysiert.

Benzaldehyd-cyclohexylimid, Benzyliden-cyclohexylamin $C_{13}H_{17}N = C_6H_{11}\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd und Cyclohexylamin bei Zimmertemperatur (SKITA, WULFF, *B.* **59**, 2691). — Kp_{16}: 136° (SK., W., *B.* **59**, 2691). — Liefert bei der Einw. von 1 Mol Brenztraubensäure in absol. Alkohol α-Cyclohexylimino-β-benzyliden-propionsäure (S. 13) (SK., W., *B.* **59**, 2691; vgl. SK., W., *A.* **455**, 17). Beim Behandeln mit Phenylbrenztraubensäure in Alkohol unter Eiskühlung entsteht γ-Oxy-α-oxo-β.γ-diphenyl-buttersäure-cyclohexylamid (S. 13) (SK., W., *A.* **455**, 22, 29).

Cinnamyliden-cyclohexylamin, Zimtaldehyd-cyclohexylimid $C_{15}H_{19}N = C_6H_{11}\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Zimtaldehyd und Cyclohexylamin unter Kühlung (SKITA, WULFF, *A.* **455**, 25). — Kp_{12}: 180—185°. — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Platin in Essigsäure unter 3 Atm. Druck Cyclohexyl-[γ-phenyl-propyl]-amin (Syst. Nr. 1705). Liefert bei der Umsetzung mit Brenztraubensäure α-Cyclohexylimino-β-cinnamyliden-propionsäure (S. 13) (SK., W., *A.* **455**, 37).

Diphenylmethylen-cyclohexylamin, Benzophenon-cyclohexylimid $C_{19}H_{21}N = C_6H_{11}\cdot N:C(C_6H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. von überschüssigem Cyclohexylamin auf Benzophenonchlorid in Pyridin in der Kälte (SOMMELET, *C. r.* **184**, 1339, 1500). — Kp_{17}: 209—210°. F: 47—49°. Löslich in kalter verdünnter Salzsäure. — Gibt bei der Einw. von Methyljodid ein nicht näher untersuchtes Jodmethylat, das beim Kochen mit 90%igem Alkohol in Benzophenon und Methylcyclohexylamin zerfällt.

p-Chinon-cyclohexylimid-oxim bzw. **N-Cyclohexyl-4-nitroso-anilin, p-Nitroso-cyclohexyl-anilin** $C_{12}H_{16}ON_2 = C_6H_{11}\cdot N:C_6H_4:N\cdot OH$ bzw. $C_6H_{11}\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO$. *B.* Durch Einw. von Chlorwasserstoff auf N-Nitroso-N-cyclohexyl-anilin in Alkohol oder Alkohol + Äther (BROWNING, Mitarb., *Pr. roy. Soc.* [B] **103**, 408; *C.* **1929** I, 1829). — Blaugrüne Prismen (aus Äther). F: 91—93°.

Methylcyclohexylamino-aceton, Methyl-cyclohexyl-acetonyl-amin $C_{10}H_{19}ON = C_6H_{11}\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei 2-tägigem Aufbewahren von 2 Mol Methylcyclohexylamin mit 1 Mol Chloraceton (MEISENHEIMER, Mitarb., *B.* **57**, 1755). — Süßlich riechendes Öl. Kp_{11}: 106°.

Formamino-cyclohexan, N-Cyclohexyl-formamid $C_7H_{13}ON = C_6H_{11}\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Aus Ameisensäuremethylester und Cyclohexylamin (I. G. Farbenind., D.R.P. 454459; *C.* **1928** I, 2540; *Frdl.* **16**, 309). — Kp_{10}: 135—140°.

N.N-Dicyclohexyl-formamid, Formyldicyclohexylamin $C_{13}H_{23}ON = (C_6H_{11})_2N\cdot CHO$. *B.* Aus Ameisensäuremethylester und Dicyclohexylamin (I. G. Farbenind., D.R.P. 454459; *C.* **1928** I, 2540; *Frdl.* **16**, 309). — Nadeln. Kp_{10}: 125°.

Acetamino-cyclohexan, N-Cyclohexyl-acetamid $C_8H_{15}ON = C_6H_{11}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 6; E I 115). *B.* Bei der Hydrierung von Acetanilid in wäßr. Suspension oder von Phenacetin in essigsaurer Lösung in Gegenwart von kolloidem Platin unter 3 Atm. Druck bei 70—85° (SKITA, ROLFES, *B.* **53**, 1252, 1253). — F: 107°.

N-Methyl-N-cyclohexyl-acetamid $C_9H_{17}ON = C_6H_{11}\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Methylcyclohexylamin mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (SKITA, ROLFES, *B.* **53**, 1249). — Öl. Kp_{740}: 249°.

N-Äthyl-N-cyclohexyl-acetamid $C_{10}H_{19}ON = C_6H_{11}\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. Öl. Kp_{740}: 256° (SKITA, ROLFES, *B.* **53**, 1252).

N.N-Dicyclohexyl-acetamid, Acetyldicyclohexylamin $C_{14}H_{25}ON = (C_6H_{11})_2N\cdot CO\cdot CH_3$ (E I 115). F: 102° (FOUQUE, *A. ch.* [9] **15**, 314). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester und Chloroform. — Gibt weder mit Säuren noch mit Alkalien Salze.

4-[Cyclohexyl-acetyl-amino]-pentanol-(2)-acetat $C_{15}H_{27}O_3N = C_6H_{11}\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_3$. *B.* Bei längerem Erhitzen von 4-Cyclohexylamino-pentanol-(2) mit Acetanhydrid und Eisessig (SKITA, KEIL, *B.* **61**, 1691). — Zähes Öl. Kp_{13}: 183°.

N-Äthyl-N-cyclohexyl-benzamid $C_{15}H_{21}ON = C_6H_{11}\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von Äthylcyclohexylamin mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung (SKITA, ROLFES, *B.* **53**, 1251). — Krystalle. Kp: 201°.

N.N-Dicyclohexyl-benzamid, Benzoyldicyclohexylamin $C_{19}H_{27}ON = (C_6H_{11})_2N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dicyclohexylamin und Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (FOUQUE, *A. ch.* [9] **15**, 315). — Prismen (aus Äther). F: 77°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Chloroform.

Adipinsäure-mono-cyclohexylamid $C_{12}H_{21}O_3N = C_6H_{11}\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_4\cdot CO_2H$ (E I 115). *B.* Als Hauptprodukt bei der Oxydation von Dicyclohexylamin mit Permanganat in Aceton bei Zimmertemperatur (WIELAND, SCHAMBERG, *B.* **53**, 1335). — Nadeln (aus Wasser, Benzol oder Alkohol). F: 138—139°.

Cyclohexylcarbamidsäure-äthylester, Cyclohexylurethan $C_9H_{17}O_2N = C_6H_{11}\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Cyclohexylisocyanat mit absol. Alkohol im Rohr auf 110° (SKITA, ROLFES, *B.* **53**, 1249). — Krystalle (aus Alkohol). F: 57°.

Cyclohexylharnstoff $C_7H_{14}ON_2 = C_6H_{11}\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 7). *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in Cyclohexylisocyanat (SKITA, ROLFES, *B.* **53**, 1248). — F: 184°.

N.N'-Dicyclohexyl-harnstoff $C_{13}H_{24}ON_2 = (C_6H_{11}\cdot NH)_2CO$. *B.* Beim Einleiten von Phosgen in Cyclohexylamin (SKITA, ROLFES, *B.* **53**, 1248). — Krystalle (aus Alkohol). F: 229° bis 230°. — Liefert bei der trockenen Destillation mit Phosphorpentoxyd Cyclohexylisocyanat.

Cyclohexylthiocarbamidsäure-O-äthylester, Cyclohexylthiourethan $C_9H_{17}ONS = C_6H_{11}\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Cyclohexylisothiocyanat beim Erhitzen mit absol. Alkohol im Rohr auf 100—110° oder bei längerem Stehen in alkoh. Kalilauge (SKITA, ROLFES, *B.* **53**, 1248). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 45—46°.

Cyclohexylthioharnstoff $C_7H_{14}N_2S = C_6H_{11}\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Beim Sättigen von Cyclohexylisothiocyanat mit trockenem Ammoniak in der Wärme (SKITA, ROLFES, *B.* **53**, 1247). — Säulen (aus Alkohol). F: 161—162°.

N.N'-Dicyclohexyl-thioharnstoff $C_{13}H_{24}N_2S = (C_6H_{11}\cdot NH)_2CS$. *B.* Beim Erwärmen von Cyclohexylamin mit Schwefelkohlenstoff in Alkohol unter Zusatz einer Spur Kaliumhydroxyd (SKITA, ROLFES, *B.* **53**, 1247). — Würfel (aus Alkohol). F: 180—181°. — Liefert bei der Destillation mit glasiger Phosphorsäure Cyclohexylisothiocyanat.

Cyclohexyldithiocarbamidsäure $C_7H_{13}NS_2 = C_6H_{11}\cdot NH\cdot CS_2H$. — Cyclohexylaminsalz $C_6H_{13}N + C_7H_{13}NS_2$. *B.* Aus Cyclohexylamin und Schwefelkohlenstoff unter Eiskühlung (SKITA, ROLFES, *B.* **53**, 1246). Krystalle (aus Alkohol). F: 160°. Liefert beim Erhitzen mit Quecksilber(II)-chlorid-Lösung Cyclohexylisothiocyanat.

Methyl-cyclohexyl-dithiocarbamidsäure $C_8H_{15}NS_2 = C_6H_{11}\cdot N(CH_3)\cdot CS_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Behandeln von Methylcyclohexylamin mit Schwefelkohlenstoff in Kalilauge unter Kühlung (I. G. Farbenind., D.R.P. 497241; *C.* **1930** II, 983; *Frdl.* **16**, 432; vgl. a. I. G. Farbenind., D.R.P. 495628; *C.* **1930** II, 136; *Frdl.* **16**, 433). — Kaliumsalz. Nadeln. Zersetzt sich zwischen 230° und 250°.

Äthyl-cyclohexyl-dithiocarbamidsäure $C_9H_{17}NS_2 = C_6H_{11}\cdot N(C_2H_5)\cdot CS_2H$. *B.* Das Äthylcyclohexylaminsalz entsteht bei allmählichem Versetzen von 2 Mol Äthylcyclohexylamin mit Eis und 1 Mol Schwefelkohlenstoff (I. G. Farbenind., D.R.P. 495628; *C.* **1930** II, **136**; *Frdl.* **16**, 433). Das Natriumsalz bzw. Cyclohexylaminsalz erhält man beim Behandeln von 1 Mol Äthylcyclohexylamin mit 1 Mol Schwefelkohlenstoff in Natronlauge unterhalb 10° oder mit je 1 Mol Schwefelkohlenstoff und Cyclohexylamin in Eiswasser (I. G. Farbenind., D.R.P. 497241; *C.* **1930** II, 983; *Frdl.* **16**, 432, 433). — Natriumsalz. Pulver. Schmilzt zwischen 92° und 98° (I. G. Farbenind., D.R.P. 497241). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas löslich in Benzol. — Magnesiumsalz. Ziemlich leicht löslich in Wasser (I. G. Farbenind., D.R.P. 498280; *C.* **1930** II, 3082; *Frdl.* **16**, 431). — Bariumsalz. Blättchen. Löst sich in Wasser von 50—60° zu etwa 5% (I. G. Farbenind., D.R.P. 498280). — Cyclohexylaminsalz. Nadeln. Schmilzt zwischen 85° und 90° (I. G. Farbenind., D.R.P. 498280). — Äthylcyclohexylaminsalz. Krystalle. F: 91—92° (I. G. Farbenind., D.R.P. 495628). — Dicyclohexylaminsalz. F: 106° bis 108° (I. G. Farbenind., D.R.P. 498280). — Äthylendiaminsalz. F: 67—71° (I. G. Farbenind., D.R.P. 498280). — Äthanolaminsalz. F: 85—90° (I. G. Farbenind., D.R.P. 498280).

N.N-Dicyclohexyl-harnstoff $C_{13}H_{24}ON_2 = (C_6H_{11})_2N\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem neutralen Sulfat des Dicyclohexylamins und Kaliumisocyanat (FOUQUE, *A. ch.* [9] **15**, 310). — Nadeln. F: 247°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Salzsäure.

N.N-Dicyclohexyl-dithiocarbamidsäure $C_{13}H_{23}NS_2 = (C_6H_{11})_2N\cdot CS_2H$. — Dicyclohexylaminsalz $C_{12}H_{23}N + C_{13}H_{23}NS_2$. *B.* Aus Dicyclohexylamin und Schwefelkohlenstoff (FOUQUE, *A. ch.* [9] **15**, 309). Gelbliche Prismen. F: 111°. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich unter Zersetzung in Alkohol, Äther und Chloroform. Spaltet beim Kochen mit Wasser, verd. Alkalien oder mit Salzsäure Schwefelkohlenstoff ab.

Cyclohexylisocyanat $C_7H_{11}ON = C_6H_{11}\cdot N{:}CO$. *B.* Durch trockene Destillation von N.N'-Dicyclohexyl-harnstoff mit Phosphorpentoxyd (SKITA, ROLFES, *B.* **53**, 1243, 1248). — Öl von stechendem Geruch. Kp_{750}: 175°.

Cyclohexylisothiocyanat, Cyclohexylsenföl $C_7H_{11}NS = C_6H_{11}\cdot N{:}CS$. *B.* Bei der Destillation von N.N'-Dicyclohexyl-thioharnstoff mit glasiger Phosphorsäure (SKITA, ROLFES, *B.* **53**, 1242, 1247). Entsteht in besserer Ausbeute aus dem Cyclohexylaminsalz der Cyclohexyldithiocarbamidsäure beim Erhitzen mit Quecksilber(II)-chlorid-Lösung (SK., R.) oder beim Behandeln mit Jod in Alkohol, Hinzufügen von Natriumäthylat-Lösung und Umsetzen des entstandenen Dinatriumsalzes des entsprechenden Thiuramdisulfids mit Jod (v. BRAUN, *B.* **53**, 1588). — Stechend riechende Flüssigkeit. Kp_{746}: 219° (SK., R.).

Inaktive α-Cyclohexylamino-propionsäure, Cyclohexyl-dl-alanin $C_9H_{17}O_2N = C_6H_{11}\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Cyclohexylamin auf dl-α-Brom-propionsäure (SKITA, WULFF, *A.* **453**, 205). Beim Behandeln von Äthylidencyclohexylamin oder von Propylidencyclohexylamin mit Brenztraubensäure in Alkohol und nachfolgenden Hydrieren in Gegenwart von kolloidem Platin in wäßrig-alkoholischer Lösung (SK., W., *A.* **453**, 201, 202). Bei der Hydrierung von α-Oxy-α-cyclohexylamino-propionsäure oder von α-Cyclohexylimino-propionsäure in Gegenwart von kolloidem Platin in wäßrig-alkoholischer Lösung (SK., W., *A.* **453**, 203, 204). — Schuppen (aus Wasser). F: 230°. — Liefert beim Erhitzen in Fluoren auf 230° Äthylcyclohexylamin (SK., W., *A.* **453**, 204).

Äthylester $C_{11}H_{21}O_2N = C_6H_{11}\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Cyclohexyl-dl-alanin mit alkoh. Salzsäure (SKITA, WULFF, *A.* **453**, 201). — Kp_{12}: 110—112°. — Bildet ein öliges Benzoat und ein öliges Pikrat. Das Pikrolonat $C_{11}H_{21}O_2N + C_{10}H_8O_5N_4$ schmilzt bei 164° (Zers.). — Hydrochlorid $C_{11}H_{21}O_2N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 173°.

β-Cyclohexylamino-buttersäure $C_{10}H_{19}O_2N = C_6H_{11}\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester durch Kochen mit der 10-fachen Menge Wasser (SKITA, WULFF, *A.* **453**, 208). — Hygroskopisch. Schmilzt von 150° bis 155°. — Hydrochlorid $C_{10}H_{19}O_2N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 177°.

Äthylester $C_{12}H_{23}O_2N = C_6H_{11}\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Hydrierung von β-Cyclohexylimino-buttersäure-äthylester in Gegenwart von kolloidem Platin in Alkohol + Essigsäure unter 3 Atm. Druck (SKITA, WULFF, *A.* **453**, 207). — Kp_{17}: 130°. — $C_{12}H_{23}O_2N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 156—157°.

α-Cyclohexylamino-ε-methyl-önanthsäure-äthylester, α-Cyclohexylamino-δ-isopropyl-n-valeriansäure-äthylester $C_{16}H_{31}O_2N = C_6H_{11}\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot [CH_2]_3\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Behandlung von Isoamyliden-cyclohexylamin (S. 10) mit Brenztraubensäure in der Kälte,

nachfolgenden Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Platin in verd. Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur und anschließenden Veresterung mit alkoh. Salzsäure (SKITA, WULFF, *A.* **453**, 198). — Kp_{12}: 145—148°. — Hydrochlorid $C_{16}H_{31}O_2N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 215°.

α-Oxy-α-cyclohexylamino-propionsäure, α-Oxy-N-cyclohexyl-alanin $C_9H_{17}O_3N = C_6H_{11}\cdot NH\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Cyclohexylamin oder Propyliden-cyclohexylamin und Brenztraubensäure in Äther (SKITA, WULFF, *A.* **453**, 193, 203). — Amorph, hygroskopisch. F: 67°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Färbt sich am Licht dunkelbraun und sintert zu einer plastischen Masse zusammen. Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Platin in wäßr. Alkohol Cyclohexyl-dl-alanin.

α-Cyclohexylimino-propionsäure, Brenztraubensäure-cyclohexylimid $C_9H_{15}O_2N = C_6H_{11}\cdot N:C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Äthyliden-cyclohexylamin und Brenztraubensäure in absol. Äther unter Kühlung (SKITA, WULFF, *A.* **453**, 204). — Amorphe, gelbe, wasserempfindliche Substanz, die beim Aufbewahren an der Luft in ein braunes Harz übergeht. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Platin in verd. Alkohol Cyclohexyl-dl-alanin.

β-Cyclohexylimino-buttersäure-äthylester, Acetessigsäureäthylester-cyclohexylimid $C_{12}H_{21}O_2N = C_6H_{11}\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Acetessigester und Cyclohexylamin bei gewöhnlicher Temperatur (SKITA, WULFF, *A.* **453**, 207). — Öl. Kp_{12}: 156—157°. — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Platin in Alkohol + Essigsäure unter 3 Atm. Druck β-Cyclohexylamino-buttersäure-äthylester.

α-Cyclohexylimino-β-benzyliden-propionsäure $C_{16}H_{19}O_2N = C_6H_{11}\cdot N:C(CO_2H)\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. SKITA, WULFF, *A.* **455**, 21, 22. — *B.* Beim Behandeln von Benzylidencyclohexylamin mit Brenztraubensäure in absol. Alkohol (SK., W., *B.* **59**, 2691). Bei der Einw. von Brenztraubensäure auf Propyliden-cyclohexylamin in Alkohol unter Eiskühlung und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Benzaldehyd (SK., W., *A.* **455**, 31). — Krystalle (aus Alkohol). F: 144° (SK., W., *B.* **59**, 2691). — Liefert bei der Hydrierung unter 1 Atm. Überdruck in Gegenwart von kolloidem Platin in verd. Alkohol bei Zimmertemperatur α-Cyclohexylamino-γ-phenyl-buttersäure (Syst. Nr. 1905) (SK., W., *A.* **453**, 197). Beim Erwärmen mit verd. Salzsäure entsteht Benzylidenbrenztraubensäure.

α-Cyclohexylimino-β-cinnamyliden-propionsäure $C_{18}H_{21}O_2N = C_6H_{11}\cdot N:C(CO_2H)\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Cinnamyliden-cyclohexylamin und Brenztraubensäure (SKITA, WULFF, *A.* **455**, 37). — Gelb. F: 145°. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Platin in wäßrig-alkoholischer Lösung bei 20° und 3 Atm. Druck 1-Cyclohexylamino-5-phenyl-pentancarbonsäure-(1) (Syst. Nr. 1905). Beim Kochen mit verd. Salzsäure entsteht Cinnamylidenbrenztraubensäure.

γ-Oxy-α-oxo-β.γ-diphenyl-buttersäure-cyclohexylamid $C_{22}H_{25}O_3N = C_6H_{11}\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylbrenztraubensäure und Benzyliden-cyclohexylamin in Alkohol unter Eiskühlung (SKITA, WULFF, *A.* **455**, 29). — Krystalle. F: 114—115°. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. — Liefert bei langsamem Erhitzen mit verd. Salzsäure 1-Cyclohexyl-4.5-dioxo-2.3-diphenyl-pyrrolidin (Syst. Nr. 3225).

β.β'-Bis-cyclohexylamino-isopropylalkohol $C_{15}H_{30}ON_2 = (C_6H_{11}\cdot NH\cdot CH_2)_2CH\cdot OH$. *B.* Bei vorsichtigem Erwärmen von 1 Mol Epichlorhydrin mit 3,5 Mol Cyclohexylamin auf dem Wasserbad (WEDEKIND, BRUCH, *A.* **471**, 95). — Krystalle (aus Petroläther). F: 72—73°.

N-Chlor-dicyclohexylamin, Dicyclohexylchloramin $C_{12}H_{22}NCl = (C_6H_{11})_2NCl$. *B.* Beim Behandeln von Dicyclohexylamin-dicarbonat mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von unterchloriger Säure (FOUQUE, *A. ch.* [9] **15**, 312). — Gelbliche Blättchen von lauchartigem Geruch. F: 26°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln und in konz. Schwefelsäure. — Ist in trockenem Zustand in der Kälte ziemlich beständig, geht jedoch nach längerer Zeit in ein braunes Harz über. Fuchsinschwefligsäure wird durch eine alkoh. Lösung von Dicyclohexylchloramin rosa gefärbt. Bei der Einw. auf Wasser wird Sauerstoff, bei der Einw. auf Halogenwasserstoffsäuren Halogen gebildet. Zersetzt sich bei der Einw. von rauchender Salpetersäure heftig unter Bildung harziger Produkte; ca. 53%ige Salpetersäure wirkt nur in der Wärme langsam oxydierend.

p-Toluolsulfonyl-cyclohexylamin, p-Toluolsulfonsäure-cyclohexylamid $C_{13}H_{19}O_2NS = C_6H_{11}\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Cyclohexylamin mit p-Toluolsulfochlorid in 10%iger Natronlauge (SKITA, ROLFES, *B.* **53**, 1254; vgl. a. v. BRAUN, HAENSEL, ZOBEL, *A.* **462**, 300). — Krystalle (aus Alkohol). F: 88° (v. B., H., Z.), 86° (SK., R.).

N-Nitroso-N-methyl-cyclohexylamin, Methylcyclohexylnitrosamin $C_7H_{14}ON_2 = C_6H_{11} \cdot N(NO) \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandlung von Methylcyclohexylamin oder Dimethylcyclohexylamin mit Nitrosylchlorid in Äther (SKITA, ROLFES, *B.* **53**, 1249). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{12}: 121°. — Liefert beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure Methylcyclohexylamin.

N-Nitroso-N-äthyl-cyclohexylamin, Äthylcyclohexylnitrosamin $C_8H_{16}ON_2 = C_6H_{11} \cdot N(NO) \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Nitrosylchlorid auf Äthylcyclohexylamin in Äther (SKITA, ROLFES, *B.* **53**, 1252). — Öl. Kp_{12}: 130°.

N-Nitroso-dicyclohexylamin, Dicyclohexylnitrosamin $C_{12}H_{22}ON_2 = (C_6H_{11})_2N \cdot NO$ (H 7). *B.* Beim Behandeln von Dicyclohexylaminsulfat mit Natriumnitrit in Alkohol (FOUQUE, *A. ch.* [9] **15**, 314). Durch Einw. von Nitrosylchlorid auf Methyldicyclohexylamin in Äther (SKITA, ROLFES, *B.* **53**, 1251). — Nadeln. F: 105° (SK., R.; F.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Ligroin (F.). — Liefert bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure bzw. alkoh. Essigsäure Dicyclohexylamin (SK., R.; F.), wird dagegen durch Zink in absol. Alkohol + Eisessig nicht angegriffen (F.).

β.β'-Bis-cyclohexylnitrosamino-isopropylalkohol $C_{15}H_{28}O_3N_4 = [C_6H_{11} \cdot N(NO) \cdot CH_2]_2CH \cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von salpetriger Säure auf β.β'-Bis-cyclohexylamino-isopropylalkohol (WEDEKIND, BRUCH, *A.* **471**, 95). — Krystalle (aus Benzol). F: 115—116°.

Substitutionsprodukte des Cyclohexylamins.

2-Chlor-1-amino-cyclohexan, 2-Chlor-cyclohexylamin $C_6H_{12}NCl = H_2C{<}{CH_2 \cdot CHCl \atop CH_2-CH_2}{>}CH \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei der Behandlung von 2-Chlor-1-dichloramino-cyclohexan mit Chlorwasserstoff in Tetrachlorkohlenstoff (COLEMAN, MULLINS, PICKERING, *Am. Soc.* **50**, 2740) oder von 2-Amino-cyclohexanol-(1)-hydrochlorid mit Phosphorpentachlorid in Chloroform unterhalb 0° (OSTERBERG, KENDALL, *Am. Soc.* **42**, 2623). — Öl von charakteristischem Geruch. Ist bei —10° noch nicht erstarrt (O., K.). Kp_{15}: 85° (O., K.).

2-Chlor-1-acetamino-cyclohexan, N-[2-Chlor-cyclohexyl]-acetamid $C_8H_{14}ONCl = C_6H_{10}Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Chlor-cyclohexylamin und Acetylchlorid in wasserfreiem Chloroform in der Kälte (OSTERBERG, KENDALL, *Am. Soc.* **42**, 2624). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 88°.

2-Chlor-1-chloracetamino-cyclohexan, N-[2-Chlor-cyclohexyl]-chloracetamid $C_8H_{13}ONCl_2 = C_6H_{10}Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (OSTERBERG, KENDALL, *Am. Soc.* **42**, 2624). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 111°. 1 Tl. löst sich in 220 Tln. heißem Wasser und in 2000 Tln. kaltem Wasser. — Liefert bei kurzem Kochen mit überschüssigem Natriumcyanid in Wasser Cyanessigsäure-[2-chlor-cyclohexylamid].

2-Chlor-1-benzamino-cyclohexan, N-[2-Chlor-cyclohexyl]-benzamid $C_{13}H_{16}ONCl = C_6H_{10}Cl \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Chlor-cyclohexylamin und Benzoylchlorid in verd. Natronlauge (COLEMAN, MULLINS, PICKERING, *Am. Soc.* **50**, 2741). — F: 162—163°.

Malonsäure-mono-[2-chlor-cyclohexylamid], N-[2-Chlor-cyclohexyl]-malonamidsäure $C_9H_{14}O_3NCl = C_6H_{10}Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Cyanessigsäure-[2-chlor-cyclohexylamid] in siedendem Alkohol und Verseifen des Reaktionsprodukts mit verd. Natronlauge (OSTERBERG, KENDALL, *Am. Soc.* **42**, 2625). — Krystalle. F: 132°.

2-Chlor-1-cyanacetamino-cyclohexan, Cyanessigsäure-[2-chlor-cyclohexylamid] $C_9H_{13}ON_2Cl = C_6H_{10}Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Bei kurzem Kochen von N-[2-Chlor-cyclohexyl]-chloracetamid mit überschüssigem Natriumcyanid in Wasser (OSTERBERG, KENDALL, *Am. Soc.* **42**, 2624). — Krystalle (aus Wasser). F: 139°.

2-Chlor-1-dichloramino-cyclohexan, 2-Chlor-cyclohexyldichloramin $C_6H_{10}NCl_3 = C_6H_{10}Cl \cdot NCl_2$. *B.* Bei der Einw. von Stickstofftrichlorid auf Cyclohexen in Tetrachlorkohlenstoff bei —19° (COLEMAN, MULLINS, PICKERING, *Am. Soc.* **50**, 2741). — Geht bei der Behandlung der Lösung in Tetrachlorkohlenstoff mit Chlorwasserstoff in 2-Chlor-cyclohexylamin-hydrochlorid über.

2-Brom-1-amino-cyclohexan, 2-Brom-cyclohexylamin $C_6H_{12}NBr = H_2C{<}{CH_2 \cdot CHBr \atop CH_2-CH_2}{>}CH \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des 2-Amino-cyclohexanols-(1) und Phosphorpentabromid in wasserfreiem Chloroform (OSTERBERG, KENDALL, *Am. Soc.* **42**, 2625). — $C_6H_{12}NBr + HCl$. Nadeln. F: 168°.

2-Brom-1-acetamino-cyclohexan, N-[2-Brom-cyclohexyl]-acetamid $C_8H_{14}ONBr = C_6H_{10}Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2-Brom-cyclohexylamin-hydrochlorid mit Acetylchlorid in Toluol (OSTERBERG, KENDALL, *Am. Soc.* **42**, 2626). — Krystalle. F: 103—104°.

3-Brom-1-amino-cyclohexan, 3-Brom-cyclohexylamin $C_6H_{12}NBr$ = $H_2C<\substack{CHBr\cdot CH_2\\CH_2—CH_2}>CH\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrobromid entsteht bei mehrtägigem Erhitzen von 3-Amino-1-isoamyloxy-cyclohexan mit der 5-fachen Menge rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100°; eine in der Kälte gut haltbare Suspension des freien 3-Brom-cyclohexylamins erhält man durch Zusatz von 1 Mol Alkalihydroxyd zur wäßr. Lösung des Hydrobromids (v. BRAUN, HAENSEL, ZOBEL, *A.* **462**, 296). — Liefert bei längerem Erwärmen mit Alkalilauge 4-Amino-cyclohexen-(1), 1-Amino-3-[Δ^3-cyclohexenylamino]-cyclohexan, 2.6-Methylen-piperidin (Syst. Nr. 3047)[1], eine Verbindung $C_{18}H_{33}N_3$ vom Kp_{14}: 140—145° und andere Produkte (v. B., H., Z.). — Hydrobromid $C_6H_{12}NBr + HBr$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 206—208° (v. B., H., Z.). In Wasser und Alkohol leicht löslich. — Pikrat. Krystalle (aus Alkohol). F: 175—177° (v. B., H., Z.), ca. 185° (v. B., SCHWARZ, *A.* **481** [1930], 62, 63).

Bis-[2-nitro-cyclohexyl]-amin, 2.2′-Dinitro-dicyclohexylamin $C_{12}H_{21}O_4N_3$ = $\left[H_2C<\substack{CH_2\cdot CH(NO_2)\\CH_2—CH_2}>CH\right]_2NH$. *B.* Neben 1-Nitro-cyclohexen-(1) beim Einleiten von Ammoniak in die Lösung von Cyclohexenpseudonitrosit (E II **5**, 40) in siedendem absolutem Alkohol (WIELAND, GARBSCH, CHAVAN, *A.* **461**, 307). — Krystalle (aus Alkohol). F: 96—97°. Löslich in verd. Mineralsäuren. — Hydrochlorid. F: 163° (aus Alkohol + Äther).

2.2′-Dinitro-dicyclohexylnitrosamin $C_{12}H_{20}O_5N_4$ = $(O_2N\cdot C_6H_{10})_2N\cdot NO$. *B.* Aus 2.2′-Dinitro-dicyclohexylamin bei der Einw. von Natriumnitrit in salzsaurer Lösung (WIELAND, GARBSCH, CHAVAN, *A.* **461**, 307). — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung von 145° bis 150°. [JACOBSHAGEN]

5. Amine $C_7H_{15}N$.

1. ***2-Amino-1-methyl-cyclohexan, 2-Methyl-cyclohexylamin, Hexahydro-o-toluidin*** $C_7H_{15}N$ = $H_2C<\substack{CH_2\cdot CH(CH_3)\\CH_2—CH_2}>CH\cdot NH_2$. Die sterische Einheitlichkeit der im folgenden beschriebenen Verbindungen ist fraglich; vgl. dazu v. AUWERS, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* **62**, 121; *C.* **1927** II, 1563.

a) ***trans-2-Amino-1-methyl-cyclohexan, 2t-Amino-1c-methyl-cyclohexan, trans-2-Methyl-cyclohexylamin*** $C_7H_{15}N$ = $CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot NH_2$ (H 9; E I 116). *B.* Bei der Reduktion von festem 1-Methyl-cyclohexanon-(2)-oxim mit Natrium in siedendem Alkohol (SKITA, *B.* **56**, 1016, 1021; v. AUWERS, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* **62**, 117, 130; *C.* **1927** II, 1563). Das Acetylderivat bildet sich bei der Hydrierung von Acet-o-toluidid an kolloidem Platin in Alkohol bei 70—80° und 3 Atm. Druck; man verseift durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 130—140° (SK., *B.* **56**, 1015, 1019; vgl. SK., *Z. ang. Ch.* **34**, 231). — $D_4^{19,6}$: 0,8541; $n_\alpha^{19,6}$: 1,4526; $n_{5+7,56}^{19,6}$: 1,4552; $n_\beta^{19,6}$: 1,4611; $n_\gamma^{19,6}$: 1,4661 (v. AU.). Etwas löslich in Wasser, etwas flüchtig mit Ätherdampf (SK., *B.* **56**, 1015). — Zieht an der Luft sehr schnell Kohlendioxyd an (SK., *B.* **56**, 1015). Gibt beim Behandeln mit Natriumnitrit in Eisessig und nachfolgenden Erwärmen überwiegend trans-1-Methyl-cyclohexanol-(2) (E II **6**, 18) (v. AU.). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 178—179° (v. AU.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Benzol und Chloroform.

Phenylharnstoff-Derivat $C_{14}H_{20}ON_2$ s. Syst. Nr. 1627; Phenylthioharnstoff-Derivat $C_{14}H_{20}N_2S$ s. Syst. Nr. 1636.

trans-2-Acetamino-1-methyl-cyclohexan $C_9H_{17}ON$ = $CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Eisessig und Alkohol). F: 57° (SKITA, *B.* **56**, 1019). Kp_{17}: 153—155°.

trans-2-Benzamino-1-methyl-cyclohexan $C_{14}H_{19}ON$ = $CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (E I 116). Krystalle (aus Alkohol). F: 146° (SKITA, *Z. ang. Ch.* **34**, 231; *B.* **56**, 1020), 149—150° (v. AUWERS, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* **62**, 130; *C.* **1927** II, 1562).

trans-[2-Methyl-cyclohexyl]-isothiocyanat, trans-[2-Methyl-cyclohexyl]-senföl $C_8H_{13}NS$ = $CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot N:CS$. *B.* Aus trans-2-Amino-1-methyl-cyclohexan durch Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff und Behandlung des Reaktionsprodukts mit siedender Quecksilber(II)-chlorid-Lösung, in geringerer Menge durch Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff, Oxydation des Reaktionsprodukts mit Jod und weitere Oxydation des entstandenen N.N′-Bis-[2-methyl-cyclohexyl]-thiuramdisulfids mit Jod in Natriumäthylat-Lösung (SKITA, *B.* **56**, 1017, 1021). — Kp_{770}: 224—225°. D_4^{20}: 0,9620. n_D^{20}: 1,5303.

b) ***cis-2-Amino-1-methyl-cyclohexan, 2c-Amino-1c-methyl-cyclohexan, cis-2-Methyl-cyclohexylamin*** $C_7H_{15}N$ = $CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot NH_2$ (E I 116). *B.* Durch Reduktion von festem 1-Methyl-cyclohexanon-(2)-oxim mit 2,5%igem Natriumamalgam und Eisessig

[1]) Vgl. dazu S. 5 Anm.

in siedendem Alkohol (SKITA, *B.* **56**, 1016, 1021). Das Acetylderivat entsteht bei der Hydrierung von Acet-o-toluidid an kolloidem Platin in Eisessig + konz. Salzsäure bei 70—80° und 3 Atm. Druck; man verseift durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 130—140° (SK., *B.* **56**, 1015, 1018; vgl. SK., *Z. ang. Ch.* **34**, 231). — Etwas löslich in Wasser, etwas flüchtig mit Ätherdampf. — Zieht an der Luft langsam Kohlendioxyd an. — Das Phenylharnstoff-Derivat schmilzt bei 85°, das Phenylthioharnstoff-Derivat bei 114° (SK., *B.* **56**, 1020, 1021).

cis-2-Acetamino-1-methyl-cyclohexan $C_9H_{17}ON = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Eisessig und Alkohol). F: 82° (SKITA, *B.* **56**, 1018). Kp_{18}: 162—163°.

cis-2-Benzamino-1-methyl-cyclohexan $C_{14}H_{19}ON = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (E I 116). Vgl. dazu SKITA, *Z. ang. Ch.* **34**, 230; *B.* **56**, 1020.

cis-[2-Methyl-cyclohexyl]-isothiocyanat, cis-[2-Methyl-cyclohexyl]-senföl $C_8H_{13}NS = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot N:CS$. *B.* Analog trans-[2-Methyl-cyclohexyl]-senföl (S. 15) (SKITA, *B.* **56**, 1017, 1021). — Stechend riechendes Öl. Kp_{769}: 228—229°. D_4^{20}: 0,9680. n_D^{20}: 1,5338.

c) ***2-Amino-1-methyl-cyclohexan*** $C_7H_{15}N = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot NH_2$ ***von ungewisser sterischer Zugehörigkeit*** (vgl. auch das als trans-Form angesehene Präparat von MAILHE, MURAT, E I 116). *B.* Neben wenig Bis-[2-methyl-cyclohexyl]-amin bei der Hydrierung eines Gemisches aus dem Hydrazon und dem Azin des 1-Methyl-cyclohexanons-(2) in Gegenwart von Nickel bei 180° (MAILHE, *C. r.* **174**, 466; *Bl.* [4] **31**, 342). — Flüssigkeit von bitterem Geschmack. Kp: 150°. D_4^{11}: 0,8836. — Zieht aus der Luft sehr rasch Kohlendioxyd an. — Hydrochlorid. F: 280°. Unlöslich in Äther.

Bis-[2-methyl-cyclohexyl]-amin, 2.2′-Dimethyl-dicyclohexylamin $C_{14}H_{27}N = (CH_3\cdot C_6H_{10})_2NH$ (vgl. E I 116). *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Kp: 268—270° (MAILHE, *C. r.* **174**, 466; *Bl.* [4] **31**, 342). Löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt mit Kupfersulfat- und Silbernitrat-Lösung Niederschläge von Kupferhydroxyd bzw. Silberoxyd. — $C_{14}H_{27}N + HCl$. F: 226°.

Äthyl-[2-methyl-cyclohexyl]-dithiocarbamidsäure $C_{10}H_{19}NS_2 = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot N(C_2H_5)\cdot CS_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei Zugabe von Schwefelkohlenstoff zu einer Mischung von (nicht näher beschriebenem) 2-Äthylamino-1-methyl-cyclohexan und Natronlauge unter Kühlung (I. G. Farbenind., D.R.P. 497241; *C.* **1930** II, 983; *Frdl.* **16**, 432). — Zinksalz. Schwer löslich (I. G. Farbenind., D.R.P. 498280; *C.* **1930** II, 3082; *Frdl.* **16**, 431).

2. ***3-Amino-1-methyl-cyclohexan, 3-Methyl-cyclohexylamin, Hexahydro-m-toluidin*** $C_7H_{15}N = H_2C{<}{CH(CH_3)\cdot CH_2 \atop CH_2 \text{——} CH_2}{>}CH\cdot NH_2$. Die sterische Einheitlichkeit der im folgenden beschriebenen Verbindungen ist fraglich; vgl. dazu v. AUWERS, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* **62**, 119, 121; *C.* **1927** II, 1563.

a) ***trans-3-Amino-1-methyl-cyclohexan, 3^t-Amino-1^c-methyl-cyclohexan, trans-3-Methyl-cyclohexylamin*** $C_7H_{15}N = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot NH_2$ (E I 116; vgl. H 10). *B.* Bei der Reduktion von 1-Methyl-cyclohexanon-(3)-oxim mit Natrium in siedendem Alkohol (SKITA, *B.* **56**, 1016, 1022; v. AUWERS, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* **62**, 119, 132; *C.* **1927** II, 1563). Das Acetylderivat bildet sich bei der Hydrierung von Acet-m-toluidid an kolloidem Platin in Alkohol bei 70—80° und 3 Atm. Druck; man verseift durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 130—140° (SK., *B.* **56**, 1015, 1019; vgl. SK., *Z. ang. Ch.* **34**, 231). — $D_4^{22,8}$: 0,8462; $n_\alpha^{22,8}$: 1,4485; $n_{587,56}^{22,8}$: 1,4511; $n_\beta^{22,8}$: 1,4571; $n_\gamma^{22,8}$: 1,4622 (v. AU.). Etwas löslich in Wasser, etwas flüchtig mit Ätherdampf (SK., *B.* **56**, 1015). — Zieht an der Luft sehr rasch Kohlendioxyd an (SK.). — Das Pikrat ist ölig (v. AU.).

Phenylharnstoff-Derivat $C_{14}H_{20}ON_2$ s. Syst. Nr. 1627; Phenylthioharnstoff-Derivat $C_{14}H_{20}N_2S$ s. Syst. Nr. 1636.

trans-3-Acetamino-1-methyl-cyclohexan $C_9H_{17}ON = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Eisessig und Alkohol). F: 63° (SKITA, *B.* **56**, 1019). Kp_{20}: 159°.

trans-3-Benzamino-1-methyl-cyclohexan $C_{14}H_{19}ON = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (E I 117). F: 127° (SKITA, *B.* **56**, 1020), 108° (v. AUWERS, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* **62**, 133; *C.* **1927** II, 1564). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Benzol (v. AU.).

trans-[3-Methyl-cyclohexyl]-isothiocyanat, trans-[3-Methyl-cyclohexyl]-senföl $C_8H_{13}NS = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot N:CS$. *B.* Durch Erhitzen des aus trans-3-Amino-1-methyl-cyclohexan und Schwefelkohlenstoff entstehenden Produkts mit Quecksilber(II)-chlorid-Lösung (SKITA, *B.* **56**, 1017, 1022). — Kp: 224,5—225°. D_4^{20}: 0,9487. n_D^{20}: 1,5206.

b) ***cis-3-Amino-1-methyl-cyclohexan, 3^c-Amino-1^c-methyl-cyclohexan, cis-3-Methyl-cyclohexylamin*** $C_7H_{15}N = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot NH_2$ (E I 116). *B.* Durch Reduktion von 1-Methyl-cyclohexanon-(3)-oxim mit 2,5%igem Natriumamalgam und Eisessig in

siedendem Alkohol (SKITA, *B.* **56**, 1016, 1022). Das Acetylderivat entsteht bei der Hydrierung von Acet-m-toluidid an kolloidem Platin in Eisessig + konz. Salzsäure bei 70—80° und 3 Atm. Druck; man verseift durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 130—140° (SK., *B.* **56**, 1015, 1018, 1020; vgl. SK., *Z. ang. Ch.* **34**, 231). — Kp: 152,7—153,4°. D_4^{20}: 0,8552. n_D^{20}: 1,4538. Etwas löslich in Wasser, etwas flüchtig mit Ätherdampf. — Zieht an der Luft langsam Kohlendioxyd an. — Das Phenylharnstoff-Derivat schmilzt bei 138,5°, das Phenylthioharnstoff-Derivat bei 105—106°.

cis-3-Acetamino-1-methyl-cyclohexan $C_9H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Eisessig und Alkohol). F: 74—75° (SKITA, *B.* **56**, 1018). Kp_{15}: 156,5—157,5°.

cis-3-Benzamino-1-methyl-cyclohexan $C_{14}H_{19}ON = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (E I 117). F: 98° (SKITA, *B.* **56**, 1020).

cis-[3-Methyl-cyclohexyl]-isothiocyanat, cis-[3-Methyl-cyclohexyl]-senföl $C_8H_{13}NS = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot N{:}CS$. *B.* Analog der trans-Form (S. 16) (SKITA, *B.* **56**, 1017, 1022). — Kp: 226° bis 227°. D_4^{20}: 0,9479. n_D^{20}: 1,5204.

c) ***Linksdrehendes 3-Amino-1-methyl-cyclohexan, l-3-Methyl-cyclohexylamin*** $C_7H_{15}N = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot NH_2$ (H 10 als linksdrehendes 3-Methyl-cyclohexylamin von WALLACH, *A.* **289**, 340, bezeichnet; vgl. a. das Präparat von MERKIN, E I 117). Kp_{746}: 150° bis 151° (RUPE, *A.* **436**, 203). D_4^{20}: 0,8518 (R., *A.* **436**, 191). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1118,3 kcal/Mol (aus den Messungen von SUBOW, Ж. **33**, 722; *C.* **1902** I, 161 neu berechnet) (SWIETOSLAWSKI, *Am. Soc.* **42**, 1099). $[\alpha]_D^{20}$: —1,05° (unverdünnt), —2,1° (Benzol; p = 10); Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz: R., *A.* **436**, 189, 191.

Linksdrehendes [3-Methyl-cyclohexyl]-isocyanid, linksdrehendes [3-Methyl-cyclohexyl]-carbylamin $C_8H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot NC$. *B.* Durch Einw. von Chloroform und alkoh. Kalilauge auf linksdrehendes 3-Methyl-cyclohexylamin (RUPE, *A.* **436**, 203). — Leicht bewegliches Öl. Kp_{10}: 67—69°. D_4^{20}: 0,8759. $[\alpha]_D^{20}$: —0,39° (unverdünnt), —0,8° (Benzol; p = 10); Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz und der Benzol-Lösung: R., *A.* **436**, 189, 191. — Über Geruch und Giftwirkung vgl. R., *A.* **436**, 203 Anm. 3.

d) ***Inaktives 3-Amino-1-methyl-cyclohexan von unbekannter sterischer Zugehörigkeit*** $C_7H_{15}N = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot NH_2$ [vgl. das inaktive Präparat von SABATIER, SENDERENS (H 10) und das als trans-Form angesehene Präparat von MAILHE, MURAT (E I 116)]. *B.* Bei der Hydrierung von inaktivem 1-Methyl-cyclohexanon-(3)-hydrazon in Gegenwart von Nickel bei 180° (MAILHE, *C. r.* **174**, 467; *Bl.* [4] **31**, 343). — Kp_{750}: 152°. D_4^{11}: 0,8956. — Zieht an der Luft Kohlendioxyd an. — Das Phenylharnstoff-Derivat schmilzt bei 145°. — Hydrochlorid. Nadeln.

3. ***4-Amino-1-methyl-cyclohexan, 4-Methyl-cyclohexylamin, Hexahydro-p-toluidin*** $C_7H_{15}N = CH_3 \cdot HC{<}{}^{CH_2 \cdot CH_2}_{CH_2 \cdot CH_2}{>}CH \cdot NH_2$. Die sterische Einheitlichkeit der im folgenden beschriebenen Verbindungen ist fraglich; vgl. dazu v. AUWERS, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* **62**, 121; *C.* **1927** II, 1563.

a) ***trans-4-Amino-1-methyl-cyclohexan, 4t-Amino-1c-methyl-cyclohexan, trans-4-Methyl-cyclohexylamin*** $C_7H_{15}N = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot NH_2$ (H 12; E I 117). *B.* Bei der Reduktion von 1-Methyl-cyclohexanon-(4)-oxim mit Natrium in siedendem Alkohol (SKITA, *B.* **56**, 1016, 1022; v. AUWERS, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* **62**, 134; *C.* **1927** II, 1564). Das Acetylderivat bildet sich bei der Hydrierung von Acet-p-toluidid an kolloidem Platin in Alkohol bei 70—80° und 3 Atm. Druck; man verseift durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 130—140° (SK., *B.* **56**, 1015, 1019; vgl. SK., *Z. ang. Ch.* **34**, 231). — $D_4^{22,8}$: 0,8444; $n_\alpha^{22,8}$: 1,4474; $n_{587,56}^{22,8}$: 1,4501; $n_\beta^{22,8}$: 1,4560; $n_\gamma^{22,8}$: 1,4612 (v. AU.). Etwas löslich in Wasser, mit Ätherdampf etwas flüchtig (SK.). — Zieht an der Luft sehr schnell Kohlendioxyd an (SK.).

Phenylharnstoff-Derivat $C_{14}H_{20}ON_2$ s. Syst. Nr. 1627; Phenylthioharnstoff-Derivat $C_{14}H_{20}N_2S$ s. Syst. Nr. 1636.

trans-4-Methylamino-1-methyl-cyclohexan $C_8H_{17}N = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus trans-4-Amino-1-methyl-cyclohexan und Dimethylsulfat in Äther auf dem Wasserbad (SKITA, *B.* **56**, 1018, 1023). — Kp_{767}: 154—155°. D_4^{20}: 0,8440. n_D^{20}: 1,4512. — Zieht rascher Kohlendioxyd an als die cis-Form. — Pikrat $C_8H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: 182,5°.

trans-4-Dimethylamino-1-methyl-cyclohexan $C_9H_{19}N = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus trans-4-Methylamino-1-methyl-cyclohexan und Methyljodid in siedendem Äther (SKITA, *B.* **56**, 1018, 1023). — Kp_{764}: 156,5—157°. D_4^{20}: 0,8320. n_D^{20}: 1,4494. — Pikrat $C_9H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: 184°.

trans-4-Acetamino-1-methyl-cyclohexan $C_9H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* s. S. 17 bei trans-4-Amino-1-methyl-cyclohexan. — F: 68—69° (SKITA, *B.* **56**, 1019). Kp_{17}: 156—158°.

trans-4-Benzamino-1-methyl-cyclohexan $C_{14}H_{19}ON = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (E I 118). Blättchen (aus Alkohol). F: 180° (SKITA, *Z. ang. Ch.* **34**, 231; *B.* **56**, 1020), 177—178° (v. AUWERS, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* **62**, 134; *C.* **1927** II, 1564).

trans-[4-Methyl-cyclohexyl]-isothiocyanat, trans-[4-Methyl-cyclohexyl]-senföl $C_8H_{13}NS = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot N:CS$. *B.* Analog trans-[3-Methyl-cyclohexyl]-senföl (S. 16) (SKITA, *B.* **56**, 1017, 1022). — Kp_{765}: 225,5—226,5°. D_4^{20}: 0,9450. n_D^{20}: 1,5200.

b) ***cis-4-Amino-1-methyl-cyclohexan, 4^c-Amino-1^c-methyl-cyclohexan, cis-4-Methyl-cyclohexylamin*** $C_7H_{15}N = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot NH_2$ (E I 117). *B.* Durch Reduktion von 1-Methyl-cyclohexanon-(4)-oxim mit 2,5%igem Natriumamalgam und Eisessig in siedendem Alkohol (SKITA, *B.* **56**, 1016, 1022). Das Acetylderivat entsteht bei der Hydrierung von Acet-p-toluidid an kolloidem Platin in Eisessig + konz. Salzsäure bei 70—80° und 3 Atm. Druck; man verseift durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 130—140° (SK., *B.* **56**, 1015, 1018; vgl. SK., *Z. ang. Ch.* **34**, 231). — Etwas löslich in Wasser, etwas flüchtig mit Ätherdampf. — Zieht an der Luft langsam Kohlendioxyd an. — Das Phenylharnstoff-Derivat schmilzt bei 102°, das Phenylthioharnstoff-Derivat bei 149° (SK., *B.* **56**, 1020, 1022).

cis-4-Methylamino-1-methyl-cyclohexan $C_8H_{17}N = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Analog der trans-Form (S. 17) (SKITA, *B.* **56**, 1018, 1023). — Kp_{766}: 157,5—158,5°. D_4^{20}: 0,8485. n_D^{20}: 1,4529. — Pikrat $C_8H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: 179°.

cis-4-Dimethylamino-1-methyl-cyclohexan $C_9H_{19}N = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Analog der trans-Form (S. 17) (SKITA, *B.* **56**, 1018, 1023). — Kp_{767}: 160—161°. D_4^{20}: 0,8355. n_D^{20}: 1,4507. — Pikrat $C_9H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: 181°.

cis-4-Acetamino-1-methyl-cyclohexan $C_9H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* s. o. bei cis-4-Amino-1-methyl-cyclohexan. — Nadeln (aus Eisessig). F: 79° (SKITA, *B.* **56**, 1019). Kp_{18}: 160,5°.

cis-4-Benzamino-1-methyl-cyclohexan $C_{14}H_{19}ON = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (E I 118). F: 116—117° (SKITA, *Z. ang. Ch.* **34**, 231), 116° (SK., *B.* **56**, 1020).

cis-[4-Methyl-cyclohexyl]-isothiocyanat, cis-[4-Methyl-cyclohexyl]-senföl $C_8H_{13}NS = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot N:CS$. *B.* Analog trans-[3-Methyl-cyclohexyl]-senföl (S. 16) (SKITA, *B.* **56**, 1017, 1022). — Kp_{765}: 227—228°. D_4^{20}: 0,9470. n_D^{20}: 1,5208.

c) ***4-Amino-1-methyl-cyclohexan*** $C_7H_{15}N = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot NH_2$ ***von unbekannter sterischer Zugehörigkeit*** (vgl. a. das als trans-Form angesehene Präparat von MAILHE, MURAT, E I 117). *B.* Neben wenig Bis-[4-methyl-cyclohexyl]-amin bei der Hydrierung eines Gemisches aus dem Hydrazon und dem Azin des 1-Methyl-cyclohexanons-(4) in Gegenwart von Nickel bei 180° (MAILHE, *C. r.* **174**, 467; *Bl.* [4] **31**, 344). — Kp_{750}: 153°. D_4^{8}: 0,9057. — Zieht an der Luft rasch Kohlendioxyd an. — $C_7H_{15}N + HCl$. Blättchen. F: 245° (Zers.).

Bis-[4-methyl-cyclohexyl]-amin, 4.4'-Dimethyl-dicyclohexylamin $C_{14}H_{27}N = (CH_3 \cdot C_6H_{10})_2NH$ (vgl. E I 117). *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Kp: 275—278° (MAILHE, *C. r.* **174**, 467), 273° (M., *Bl.* [4] **31**, 344). — Fällt aus Kupfersulfat- und Silbernitrat-Lösungen Kupferhydroxyd bzw. Silberoxyd. — Hydrochlorid. F: 198°.

4. ***1^1-Amino-1-methyl-cyclohexan, [Cyclohexyl-methyl]-amin, Hexahydrobenzylamin*** $C_7H_{15}N = H_2C{<}\begin{matrix}CH_2 \cdot CH_2\\CH_2 \cdot CH_2\end{matrix}{>}CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (H 12; E I 118). *B.* Neben anderen Produkten bei der Reduktion von 1-Cyan-cyclohexen-(1) mit Natrium und Isoamylalkohol (RUZICKA, BRUGGER, *Helv.* **9**, 402). Durch Hydrierung von Benzylamin an kolloidem Platin in verd. Essigsäure (SKITA, *B.* **57**, 1980; HIERS, ADAMS, *B.* **59**, 164) oder von Benzylaminhydrochlorid an Platinoxyd in 75%igem Alkohol (H., A., *B.* **59**, 165) bei 50—60° und 2—3 Atm. Druck. — Kp_{748}: 161—162° (H., A., *B.* **59**, 170); Kp_{12}: 56—58° (R., B.). — Liefert beim Erwärmen mit Natriumnitrit und verd. Essigsäure (vgl. H 12) Cycloheptanol, Cyclohepten und andere Produkte (R., B.).

N-Benzoyl-hexahydrobenzylamin $C_{14}H_{19}ON = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus wäßr. Methanol oder Alkohol). F: 107—108° (GUTT, *B.* **40** [1907], 2068), 107° (HÜCKEL, Mitarb., *A.* **477** [1930], 130), 105—106° (unkorr.) (RUZICKA, BRUGGER, *Helv.* **9**, 403), 98° (SKITA, *B.* **57**, 1980).

6. Amine $C_8H_{17}N$.

1. ***2-Amino-1-äthyl-cyclohexan, 2-Äthyl-cyclohexylamin, 2-Äthyl-hexahydroanilin*** $C_8H_{17}N = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(C_2H_5)}{CH_2 \text{———} CH_2}>CH\cdot NH_2$. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Hydrierung von Indol oder 2.3-Dihydro-indol in Gegenwart von Nickel in Dekalin bei 225° und ca. 25 Atm. Druck (v. BRAUN, BAYER, BLESSING, *B.* **57**, 396, 397; vgl. WILLSTÄTTER, SEITZ, v. BRAUN, *B.* **58**, 385, 386; v. B., BAY., *B.* **58**, 387). — Nach Schierling riechendes Öl. Kp_{760}: 170—171° (v. B., BAY., BL., *B.* **57**, 398); Kp_{12}: 53° (W., S., v. B.). D_4^{20}: 0,8744; n_D^{20}: 1,4682 (W., S., v. B.; v. B., BAY.). — Zieht an der Luft rasch Kohlendioxyd an (v. B., BAY., BL.; W., S., v. B.). — Hydrochlorid $C_8H_{17}N + HCl$. F: 236° (v. B., BAY., BL., *B.* **57**, 398). Leicht löslich in Alkohol und Wasser. — Chloroplatinat. Gelbe Blättchen. F: 238—239° (v. B., BAY., BL.; W., S., v. B.). Schwer löslich in Wasser. — Pikrat. F: 189—190° (v. B., BAY., BL.; W., S., v. B.).

Trimethyl-[2-äthyl-cyclohexyl]-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{25}ON = C_2H_5\cdot C_6H_{10}\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Jodid $C_{11}H_{24}N\cdot I$. Zur Zusammensetzung vgl. WILLSTÄTTER, SEITZ, v. BRAUN, *B.* **58**, 386, 387. *B.* Beim Behandeln von 2-Äthyl-cyclohexylamin mit Methyljodid und Alkali (v. B., BAYER, BLESSING, *B.* **57**, 398). Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 234° (Zers.) (v. B., BAY., BL.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

N-Benzolsulfonyl-2-äthyl-cyclohexylamin $C_{14}H_{21}O_2NS = C_2H_5\cdot C_6H_{10}\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. F: 121—122° (v. BRAUN, BAYER, BLESSING, *B.* **57**, 398; WILLSTÄTTER, SEITZ, v. B., *B.* **58**, 386). Leicht löslich in Alkohol. Unlöslich in Alkalien.

2. ***4-Amino-1-äthyl-cyclohexan, 4-Äthyl-cyclohexylamin*** $C_8H_{17}N = C_2H_5\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot NH_2$.

4-Amino-1-[β-chlor-äthyl]-cyclohexan, β-[4-Amino-cyclohexyl]-äthylchlorid, 4-Amino-hexahydro-β-phenäthylchlorid $C_8H_{16}NCl = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot NH_2$. *B.* Als Hauptprodukt bei der Hydrierung von 4-Nitro-β-phenäthylchlorid an kolloidem Platin in Essigsäure + Salzsäure bei 50° und 2,5 Atm. Überdruck (FERBER, *B.* **62**, 186, 191, 193). — Nicht ganz rein erhalten. Beim Abkühlen erstarrendes, gelbliches, viscoses Öl. Kp: ca. 136°. D_4^{20} 1,0332. n_D^{20}: 1,5036. — Färbt sich an der Luft rasch dunkel. Geht beim Erhitzen auf 180—200° in das Hydrochlorid einer Verbindung $C_{24}H_{45}N_3$ (s. u.) über. — Riecht betäubend, coniin-ähnlich und verursacht Kopfschmerzen. Bewirkt auf der Haut heftigen Juckreiz und Blasenbildung (F., *B.* **62**, 186). — $2C_8H_{16}NCl + H_2PtCl_6$. Gelbliches krystallines Pulver. F: 231° (Zers.).

Verbindung $C_{24}H_{45}N_3$. Das Mol.-Gew. ist nach RAST in Campher bestimmt. — *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von 4-Amino-hexahydro-β-phenäthylchlorid auf 180—200° (FERBER, *B.* **62**, 194). — Amorphe Flocken. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther, leicht in Chloroform; läßt sich aus der Chloroform-Lösung durch Ligroin ausfällen. — Farb- und Fällungsreaktionen des Hydrochlorids: F. Gibt ein rotes, amorphes Nitrosamin und ein amorphes p-Toluolsulfonylderivat (F: ca. 143° [Zers.]). — Pikrat. Gelb, amorph. F: ca. 143°.

3. ***1²-Amino-1-äthyl-cyclohexan, [β-Amino-äthyl]-cyclohexan, β-Cyclohexyl-äthylamin, Hexahydro-β-phenäthylamin*** $C_8H_{17}N = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ (H 13; E I 118). *B.* Durch Hydrierung von β-Phenäthylamin an kolloidem Platin in Essigsäure + Salzsäure bei 50—60° und 3 Atm. Druck (SKITA, *B.* **57**, 1981). Über Bildung bei der Hydrierung von Tyramin oder Tyramin-methyläther vgl. WASER, BRAUCHLI, *Helv.* **7**, 743, 755, 756. — Pharmakologisches Verhalten: WASER, *Ar. Pth.* **125**, 129; *C.* **1927** II, 2408; E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1394.

[β-Benzamino-äthyl]-cyclohexan, N-Benzoyl-hexahydro-β-phenäthylamin $C_{15}H_{21}ON = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 78° (SKITA, *B.* **57**, 1981).

3-Chlor-1-[β-methylamino-äthyl]-cyclohexan, Methyl-[3-chlor-hexahydro-β-phenäthyl]-amin $C_9H_{18}NCl = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CHCl\cdot CH_2}{CH_2 \text{—} CH_2}>CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von 3-Isoamyloxy-1-[β-methylamino-äthyl]-cyclohexan mit konz. Salzsäure auf 125° (v. BRAUN, HAENSEL, ZOBEL, *A.* **462**, 295). — Wurde nicht rein erhalten. — Chloroplatinat. Dunkelgelbes Pulver. Sintert bei 160°; F: 171—173°.

4. ***2-Amino-1.3-dimethyl-cyclohexan, 2.6-Dimethyl-cyclohexylamin***
$C_8H_{17}N = H_2C{<}{CH_2\cdot CH(CH_3) \atop CH_2\cdot CH(CH_3)}{>}CH\cdot NH_2$. Die sterische Einheitlichkeit der im folgenden beschriebenen Verbindungen ist fraglich; vgl. v. AUWERS, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* **62**, 121; *C.* **1927** II, 1563; vgl. a. CORNUBERT, ANDRÉ, DE DEMO, *Bl.* [5] **6** [1939], 106 Anm.

a) ***2c-Amino-1c.3c-dimethyl-cyclohexan*** $C_8H_{17}N = (CH_3)_2C_6H_9\cdot NH_2$. Bildung bei der Hydrierung von vic.-m-Xylidin s. u. bei 2c-Amino-1c.3t-dimethyl-cyclohexan. — Kp: 168,5°; D_4^{20}: 0,8625 (SKITA, *B.* **56**, 2238). — $C_8H_{17}N + HCl$. Krystalle (aus Äther). F: 266° (SK., *B.* **56**, 2244).

Benzoylderivat $C_{15}H_{21}ON = (CH_3)_2C_6H_9\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Eisessig). F: 121° (SKITA, *B.* **56**, 2244). Ziemlich leicht löslich in Eisessig.

b) ***2c-Amino-1c.3t-dimethyl-cyclohexan*** $C_8H_{17}N = (CH_3)_2C_6H_9\cdot NH_2$. *B.* Aus niedrigerschmelzendem 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(2)-oxim (E II 7, 25) bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol auf dem Wasserbad (SKITA, *B.* **56**, 2237, 2243; CORNUBERT, DE DEMO, *C. r.* **197** [1933], 844) und bei der Hydrierung an kolloidem Platin in Salzsäure + Eisessig bei Zimmertemperatur und 2 Atm. Überdruck (SK.; vgl. dagegen C., ANDRÉ, DE D., *Bl.* [5] **6** [1939], 106). Neben wenig 2c-Amino-1c.3c-dimethyl-cyclohexan (s. o.) bei der Hydrierung von vic. m-Xylidin an kolloidem Platin in Salzsäure + Eisessig bei 50° (SK., Priv.-Mitt.) und 3 Atm. Überdruck; Trennung der Isomeren erfolgt durch fraktionierte Krystallisation der Benzoylderivate aus Eisessig (SK., *B.* **56**, 2244). — Kp: 167°; Kp_{29}: 73°; D_4^{20}: 0,8564; n_D^{20}: 1,4549 (SK., *B.* **56**, 2237, 2243). — Zieht aus der Luft leicht Kohlendioxyd an (SK., *B.* **56**, 2243). — Das Phenylharnstoff-Derivat schmilzt bei 205° (SK., *B.* **56**, 2243), das Phenylthioharnstoff-Derivat bei 123—124° (SK., Priv.-Mitt.). — Hydrochlorid $C_8H_{17}N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 282° (SK., *B.* **56**, 2243). — Pikrat $C_8H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 191° (SK.).

Acetylderivat $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)_2C_6H_9\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 198° (SKITA, *B.* **56**, 2243), 198—199° (CORNUBERT, DE DEMO, *C. r.* **197** [1933], 844).

Benzoylderivat $C_{15}H_{21}ON = (CH_3)_2C_6H_9\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Eisessig). F: 197° (SKITA, *B.* **56**, 2243), 195—196° (CORNUBERT, DE DEMO, *C. r.* **197** [1933], 844). Ziemlich schwer löslich in Eisessig.

5. ***4-Amino-1.3-dimethyl-cyclohexan, 2.4-Dimethyl-cyclohexylamin***
$C_8H_{17}N = CH_3\cdot HC{<}{CH_2\cdot CH(CH_3) \atop CH_2 \cdots\cdots CH_2}{>}CH\cdot NH_2$. Die sterische Einheitlichkeit der im folgenden beschriebenen Verbindungen ist fraglich; vgl. v. AUWERS, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* **62**, 121; *C.* **1927** II, 1563.

a) ***4t-Amino-1c.3t-dimethyl-cyclohexan*** $C_8H_{17}N = (CH_3)_2C_6H_9\cdot NH_2$. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(4)-oxim bei der Hydrierung an kolloidem Platin in Eisessig und starker Salzsäure bei Zimmertemperatur und 3 Atm. Überdruck sowie bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Eisessig (SKITA, *A.* **427**, 260, 278; *Z. ang. Ch.* **34**, 230). Im Gemisch mit 4c-Amino-1c·3t-dimethyl-cyclohexan bei der Hydrierung von asymm. m-Xylidin an kolloidem Platin in Eisessig + Salzsäure oder besser in konz. Salzsäure bei 50—60° und 3 Atm. Überdruck; Trennung der Isomeren erfolgt durch fraktionierte Krystallisation der Benzoylderivate aus wäßr. Alkohol (SK., *A.* **427**, 270, 274; *Z. ang. Ch.* **34**, 230). — Kp: 163—164°; D_4^{20}: 0,862; n_D^{20}: 1,4573 (SK., *A.* **427**, 260; *Z. ang. Ch.* **34**, 230). — Das Hydrochlorid liefert beim Kochen mit Natriumnitrit-Lösung 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(4) (E II 5, 47) und geringere Mengen „1t.3c-Dimethyl-cyclohexanol-(4c)" (E II 6, 29) (SK., *A.* **427**, 279). — Das Phenylharnstoff-Derivat schmilzt bei 60° (SK., *A.* **427**, 272). — Hydrochlorid $C_8H_{17}N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 223° (SK., *A.* **427**, 273). Leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_8H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Blättchen. F: 176—177° (SK., *A.* **427**, 273).

Acetylderivat $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)_2C_6H_9\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Krystalle. F: 29° (SKITA, *A.* **427**, 272). Kp_{12}: 149°.

Benzoylderivat $C_{15}H_{21}ON = (CH_3)_2C_6H_9\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Methanol). F: 86° (SKITA, *A.* **427**, 271, 272; *Z. ang. Ch.* **34**, 230). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,16) im Rohr auf 150° 4t-Amino-1c.3t-dimethyl-cyclohexan und geringere Mengen 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(4).

N.N'-Bis-[2.4-dimethyl-cyclohexyl]-thioharnstoff aus 4t-Amino-1c.3t-dimethyl-cyclohexan $C_{17}H_{32}N_2S = (CH_3)_2C_6H_9\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_9(CH_3)_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 182° (SKITA, *A.* **427**, 272).

b) ***4c-Amino-1c.3t-dimethyl-cyclohexan*** $C_8H_{17}N = (CH_3)_2C_6H_9\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(4)-oxim mit Natrium in Alkohol (SKITA, *A.* **427**, 260, 279; *Z. ang. Ch.* **34**, 230). Bildung bei der Hydrierung von asymm. m-Xylidin s. S. 20 im Artikel 4t-Amino-1c.3t-dimethyl-cyclohexan. — Kp: 161,5—162,5°; D_4^{20}: 0,853; n_D^{20}: 1,4501 (SK., *A.* **427**, 260; *Z. ang. Ch.* **34**, 230). — Das Hydrochlorid liefert beim Kochen mit Natriumnitrit-Lösung „1c.3t-Dimethyl-cyclohexanol-(4c)" (E II **6**, 28) (SK., *A.* **427**, 280). — Das Phenylharnstoff-Derivat schmilzt bei 128° (SK., *A.* **427**, 274). — Hydrochlorid $C_8H_{17}N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 235° (SK., *A.* **427**, 274). — Pikrat $C_8H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 155—156° (SK., *A.* **427**, 274).

Acetylderivat $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)_2C_6H_9\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 120° (SKITA, *A.* **427**, 274).

Benzoylderivat $C_{15}H_{21}ON = (CH_3)_2C_6H_9\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 198° (SKITA, *A.* **427**, 273; *Z. ang. Ch.* **34**, 230). Sehr leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, schwer in Ligroin.

N.N'-Bis-[2.4-dimethyl-cyclohexyl]-thioharnstoff aus 4c-Amino-1c.3t-dimethyl-cyclohexan $C_{17}H_{32}N_2S = (CH_3)_2C_6H_9\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_9(CH_3)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 215° (SKITA, *A.* **427**, 274).

c) ***4-Amino-1.3-dimethyl-cyclohexan*** $C_8H_{17}N = (CH_3)_2C_6H_9\cdot NH_2$ ***von unbekannter sterischer Zugehörigkeit.*** *B.* Neben wenig Bis-[2.4-dimethyl-cyclohexyl]-amin bei der Hydrierung von 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(4)-hydrazon in Gegenwart von Nickel bei 180° (MAILHE, *Bl.* [4] **33**, 84). — Kp: 169—171°. D^{14}: 0,8810. — Zieht aus der Luft Kohlendioxyd an. — Das Phenylharnstoff-Derivat schmilzt bei 174°. — Hydrochlorid. Nadeln. F: 278° (Zers.).

Bis-[2.4-dimethyl-cyclohexyl]-amin, 2.4.2'.4'-Tetramethyl-dicyclohexylamin $C_{16}H_{31}N = [(CH_3)_2C_6H_9]_2NH$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Kp: 280—285° (MAILHE, *Bl.* [4] **33**, 84, 85).

6. ***5-Amino-1.3-dimethyl-cyclohexan, 3.5-Dimethyl-cyclohexylamin*** $C_8H_{17}N = H_2C<\begin{smallmatrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\CH(CH_3)\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot NH_2$. Existiert in 2 inaktiven, nicht spaltbaren Formen, 5c-Amino-1c.3c-dimethyl-cyclohexan und 5t-Amino-1c.3c-dimethyl-cyclohexan und einer inaktiven spaltbaren Form, 5c-Amino-1c.3t-dimethyl-cyclohexan. Die Konfiguration der beiden nicht spaltbaren Formen ergibt sich aus der der entsprechenden 1.3-Dimethyl-cyclohexanole-(5) (E II **6**, 29), die von SKITA, FAUST (*B.* **72** [1939], 1129, 1132) ermittelt wurde. Über die Konfiguration und die sterische Einheitlichkeit des H 13 beschriebenen Hexahydro-symm.-m-xylidins ist nichts bekannt.

a) ***5c-Amino-1c.3c-dimethyl-cyclohexan*** $C_8H_{17}N = (CH_3)_2C_6H_9\cdot NH_2$. *B.* Neben 5t-Amino-1c.3c-dimethyl-cyclohexan bei der Reduktion von cis-1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(5)-oxim (E II **7**, 27) mit Natrium und Alkohol (v. BRAUN, HAENSEL, *B.* **59**, 2011); Trennung der Isomeren erfolgt durch fraktionierte Krystallisation der Benzoylderivate aus 96%igem Alkohol (v. B., ANTON, *B.* **60**, 2440, 2443). — Kp: 167° (v. B., A., *B.* **60**, 2444). — Gibt bei der Einw. von Natriumnitrit in essigsaurer Lösung 1c.3c-Dimethyl-cyclohexanol-(5c) (E II **6**, 29) (v. B., A.). — Das Phenylthioharnstoff-Derivat schmilzt bei 165° (v. B., A.). — Hydrochlorid. F: 211—213° (v. B., A.). — Pikrat. F: 194—195° (v. B., A.).

Acetylderivat $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)_2C_6H_9\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. F: 125° (v. BRAUN, ANTON, *B.* **60**, 2444).

Benzoylderivat $C_{15}H_{21}ON = (CH_3)_2C_6H_9\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 116° bis 117° (v. BRAUN, ANTON, *B.* **60**, 2443). Ziemlich leicht löslich in 96%igem Alkohol.

b) ***5t-Amino-1c.3c-dimethyl-cyclohexan*** $C_8H_{17}N = (CH_3)_2C_6H_9\cdot NH_2$. *B.* s. o. bei 5c-Amino-1c.3c-dimethyl-cyclohexan. — Kp: 167° (v. BRAUN, ANTON, *B.* **60**, 2444). — Bei der Einw. von Natriumnitrit in essigsaurer Lösung erhält man 1c.3c-Dimethyl-cyclohexanol-(5t) (E II **6**, 29) (v. B., A.). — Das Phenylthioharnstoff-Derivat schmilzt bei 181° (v. B., A.). — Hydrochlorid. F: 235—237°. Leicht löslich in Wasser. — Pikrat. F: 205°.

Acetylderivat $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)_2C_6H_9\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. F: 137° (v. BRAUN, ANTON, *B.* **60**, 2444).

Benzoylderivat $C_{15}H_{21}ON = (CH_3)_2C_6H_9\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 163° (v. BRAUN, ANTON, *B.* **60**, 2443). Ziemlich schwer löslich in 96%igem Alkohol.

c) ***Inaktives 5c-Amino-1c.3t-dimethyl-cyclohexan*** $C_8H_{17}N = (CH_3)_2C_6H_9\cdot NH_2$ *B.* Bei der Reduktion von dl-trans-1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(5)-oxim (E II **7**, 26) mit Natrium und Alkohol (v. BRAUN, HAENSEL, *B.* **59**, 2010). — Kp: 167—168° (v. B., H.). — Zieht an der

Luft sehr schnell Kohlendioxyd an (v. B., H.). Läßt sich mit Hilfe von d- und l-Weinsäure in die optisch-aktiven Komponenten spalten (v. B., H.; v. B., ANTON, *B.* **60**, 2441). — Gibt ein öliges Acetylderivat (v. B., H.). — Hydrochlorid $C_8H_{17}N + HCl$. F: 198—200° (v. B., H.). Leicht löslich in Alkohol. — Pikrat. F: 195—197° (v. B., H.). Leicht löslich in Alkohol.

Benzoylderivat $C_{15}H_{21}ON = (CH_3)_2C_6H_9 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 140—142° (v. BRAUN, HAENSEL, *B.* **59**, 2010).

d) ***Rechtsdrehendes 5c - Amino - 1c.3t - dimethyl - cyclohexan*** $C_8H_{17}N = (CH_3)_2C_6H_9 \cdot NH_2$. *B.* s. u. bei der linksdrehenden Form. — Wurde nicht optisch rein erhalten. Höchste beobachtete Drehung α_D: +0,60° (Alkohol; p = 50; l = 10 cm) (v. BRAUN, ANTON, *B.* **60**, 2442). — Beim Behandeln mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung entsteht d-1c.3t-Dimethyl-cyclohexanol-(5c) (E II **6**, 29).

e) ***Linksdrehendes 5c-Amino-1c.3t-dimethyl-cyclohexan*** $C_8H_{17}N = (CH_3)_2C_6H_9 \cdot NH_2$. *B.* Das d-Tartrat scheidet sich bei der Umsetzung der dl-Form mit d-Weinsäure in Wasser zuerst aus; die Mutterlaugen geben bei der Behandlung mit Alkali und Umsetzung mit l-Weinsäure das l-Tartrat der rechtsdrehenden Form (v. BRAUN, ANTON, *B.* **60**, 2442; vgl. v. B., HAENSEL, *B.* **59**, 2010). — α_D: —0,81° (Alkohol; p = 50; l = 10 cm) (v. B., A.). — Gibt beim Behandeln mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung l-1c.3t-Dimethyl-cyclohexanol-(5c) (E II **6**, 29) (v. B., A.).

7. ***2 - Amino - 1.4 - dimethyl - cyclohexan, 2.5 - Dimethyl - cyclohexylamin*** $C_8H_{17}N = CH_3 \cdot HC{<}{}^{CH_2 \cdot CH(NH_2)}_{CH_2 \quad\quad CH_2}{>}CH \cdot CH_3$. Die sterische Einheitlichkeit der im folgenden beschriebenen Verbindungen ist fraglich; vgl. v. AUWERS, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* **62**, 121; *C.* 1927 II, 1563.

a) ***2c-Amino-1c.4c-dimethyl-cyclohexan*** $C_8H_{17}N = (CH_3)_2C_6H_9 \cdot NH_2$. *B.* s. u. bei 2c-Amino-1c.4t-dimethyl-cyclohexan. — Kp: 168° (korr.); D_4^{20}: 0,8860 (SKITA, *B.* **56**, 2241).

Benzoylderivat $C_{15}H_{21}ON = (CH_3)_2C_6H_9 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Methanol oder Petroläther). In Aceton und Methanol leichter löslich als die Benzoylderivate der Stereoisomeren (SKITA, *B.* **56**, 2241).

b) ***2c-Amino-1c.4t-dimethyl-cyclohexan*** $C_8H_{17}N = (CH_3)_2C_6H_9 \cdot NH_2$. *B.* Bei der Hydrierung von trans-1.4-Dimethyl-cyclohexanon-(2)-oxim (E II **7**, 27) in Gegenwart von kolloidem Platin in 50%iger Essigsäure unter 1 Atm. Überdruck (SKITA, *B.* **56**, 2239). Neben 2t-Amino-1c.4t-dimethyl-cyclohexan und geringen Mengen 2c-Amino-1c.4c-dimethyl-cyclohexan bei der Hydrierung von p-Xylidin an kolloidem Platin in Essigsäure + Salzsäure bei 50° und 3 Atm. Überdruck; Trennung der Isomeren erfolgt durch fraktionierte Krystallisation der Benzoylderivate aus verschiedenen Lösungsmitteln (SK., *B.* **56**, 2240; vgl. SK., *B.* **55**, 141). — Kp: 166° (korr.); D_4^{20}: 0,8502; n_D^{20}: 1,4525 (SK., *B.* **56**, 2236, 2239). — Das Phenylthioharnstoff-Derivat schmilzt bei 165°. — Hydrochlorid $C_8H_{17}N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 207°. — Pikrat $C_8H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 175°.

Benzoylderivat $C_{15}H_{21}ON = (CH_3)_2C_6H_9 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus wäßr. Methanol). F: 120° (SKITA, *B.* **56**, 2240).

c) ***2t-Amino-1c.4t-dimethyl-cyclohexan*** $C_8H_{17}N = (CH_3)_2C_6H_9 \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von trans-1.4-Dimethyl-cyclohexanon-(2)-oxim (E II **7**, 27) mit Natrium in Alkohol unter vorsichtiger Zugabe von Wasser (SKITA, *B.* **56**, 2240). Bildung bei der Hydrierung von p-Xylidin s. o. im Artikel 2c-Amino-1c.4t-dimethyl-cyclohexan. — Kp: 164° (korr.); D_4^{20}: 0,8420; n_D^{20}: 1,4498 (SK., *B.* **56**, 2236, 2240). — Zieht an der Luft rasch Kohlendioxyd an unter Bildung eines krystallisierten Carbonats. — Das Phenylthioharnstoff-Derivat schmilzt bei 222°. — Hydrochlorid $C_8H_{17}N + HCl$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 247°. — Pikrat $C_8H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 198°.

Benzoylderivat $C_{15}H_{21}ON = (CH_3)_2C_6H_9 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol + Aceton). F: 175° (SKITA, *B.* **56**, 2240).

7. Amine $C_9H_{19}N$.

1. ***Aminomethyl-cyclooctan, [Cyclooctyl-methyl]-amin*** $C_9H_{19}N = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot NH_2 \\ | \quad\quad\quad\quad\quad | \\ H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix}$. *B.* Bei der Reduktion von Cycloocten-(1)-carbonsäure-(1)-nitril (E II **9**, 36) mit Natrium in Alkohol (RUZICKA, BRUGGER, *Helv.* **9**, 404). — Öl. Kp_{12}: 92—94°. — Beim Erwärmen mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung erhält man 1-Methyl-cycloocten-(1), Cyclooctyl-carbinol und Cyclononanol.

Benzaminomethyl-cyclooctan $C_{16}H_{23}ON = C_8H_{15}\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Methanol). F: 70° (RUZICKA, BRUGGER, *Helv.* **9**, 404).

2. ***2-Amino-1-propyl-cyclohexan, 2-Propyl-cyclohexylamin, 2-Propyl-hexahydroanilin*** $C_9H_{19}N = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH(NH_2)\\CH_2 \text{———} CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_2\cdot C_2H_5$.

a) ***trans-2-Amino-1-propyl-cyclohexan, trans-2-Propyl-cyclohexylamin*** $C_9H_{19}N = C_2H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot NH_2$. *B.* Als Hauptprodukt bei der Reduktion von 1-Propyl-cyclohexanon-(2)-oxim mit Natrium in siedendem Alkohol (FUJISE, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **10**, 87; *C.* **1929** I, 2991). — Kp: 193—196°. — Zieht an der Luft rasch Kohlendioxyd an. — Hydrochlorid $C_9H_{19}N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 231°. — Hydrobromid $C_9H_{19}N + HBr$. Nadeln. F: 229—230°. — Pikrat $C_9H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 168—169°.

trans-2-Dimethylamino-1-propyl-cyclohexan $C_{11}H_{23}N = C_2H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von trans-2-Propyl-cyclohexylamin mit 40%iger Formaldehyd-Lösung und 95%iger Ameisensäure im Rohr auf 150—155° (FUJISE, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **10**, 88; *C.* **1929** I, 2991). Bei der Hydrierung von trans-2-Dimethylamino-1-allyl-cyclohexan an Platin- oder Palladiumschwarz in Äther (F., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 8, 190; *C.* **1928** II, 993). — Kp: 205—207°. D_4^{20}: 0,8551. n_D^{20}: 1,4604. — Chloroaurat $C_{11}H_{23}N + HAuCl_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 146—147°. Schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_{11}H_{23}N + C_6H_3O_7N_3$. Blättchen (aus Alkohol). F: 114,5—115,5°.

Hydroxymethylat, Trimethyl-[trans-2-propyl-cyclohexyl]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{27}ON = C_2H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus trans-2-Dimethylamino-1-propyl-cyclohexan und Methyljodid in Aceton bei 50° im Rohr (FUJISE, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 8, 191; *C.* **1928** II, 993). — Das Jodid liefert beim Behandeln mit Silberoxyd in verd. Alkohol und Destillieren des Reaktionsprodukts unter vermindertem Druck bei 200° 1-Propyl-cyclohexen-(2)(?) (E II **5**, 49), trans-2-Dimethylamino-1-propyl-cyclohexan und Trimethylamin. — Jodid $C_{12}H_{26}N\cdot I$. Tafeln (aus Aceton + Essigester). F: 185°. — Chloroaurat $C_{12}H_{26}N\cdot Cl + AuCl_3$. Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 94—95°.

trans-2-Benzamino-1-propyl-cyclohexan $C_{16}H_{23}ON = C_2H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Ligroin). F: 146—147° (FUJISE, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **10**, 88; *C.* **1929** I, 2991).

b) ***cis-2-Amino-1-propyl-cyclohexan, cis-2-Propyl-cyclohexylamin*** $C_9H_{19}N = C_2H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot NH_2$.

cis-2-Dimethylamino-1-propyl-cyclohexan $C_{11}H_{23}N = C_2H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus cis-2-Dimethylamino-1-propenyl-cyclohexan (FUJISE, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **9**, 98; *C.* **1928** II, 2359) sowie aus cis-2-Dimethylamino-1-allyl-cyclohexan durch Hydrierung an Platinschwarz in Äther (F., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 8, 194; *C.* **1928** II, 994). — Kp: 214—216°. D_4^{20}: 0,8602; D_4^{25}: 0,8564. n_D^{20}: 1,4639; n_D^{25}: 1,4629. — Chloroaurat $C_{11}H_{23}N + HAuCl_4$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 132°. — Pikrat $C_{11}H_{23}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 173°.

Hydroxymethylat, Trimethyl-[cis-2-propyl-cyclohexyl]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{27}ON = C_2H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus cis-2-Dimethylamino-1-propyl-cyclohexan und Methyljodid in Aceton (FUJISE, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 8, 195; *C.* **1928** II, 994). — Jodid $C_{12}H_{26}N\cdot I$. Blättchen (aus Aceton). F: 186—187° (Zers.) (F., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **9**, 98; *C.* **1928** II, 2359). — Chloroaurat $C_{12}H_{26}N\cdot Cl + AuCl_3$. Blättchen (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 130° (Zers.) (F., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 8, 195).

c) ***2-Amino-1-propyl-cyclohexan von unbekannter sterischer Zugehörigkeit, 2-Propyl-hexahydroanilin*** $C_9H_{19}N = C_2H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot NH_2$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Hydrierung von 2-Methyl-indol in Gegenwart von Nickel in Dekalin bei 245—250° unter Druck (v. BRAUN, BAYER, *B.* 58, 390). — Kp_{14}: 60°. D_4^{19}: 0,8752. — Das Hydrochlorid ist zerfließlich, das Chloroplatinat ist ölig.

Trimethyl-[2-propyl-cyclohexyl]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{27}ON = C_2H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Jodid $C_{12}H_{26}N\cdot I$. F: 208—210° (v. BRAUN, BAYER, *B.* 58, 390).

N-Benzolsulfonyl-2-propyl-hexahydroanilin $C_{15}H_{23}O_2NS = C_2H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. F: 131—132° (v. BRAUN, BAYER, *B.* 58, 390). Unlöslich in Alkalien.

3. ***2-Amino-1-isopropyl-cyclohexan, 2-Isopropyl-cyclohexylamin, 2-Isopropyl-hexahydroanilin*** $C_9H_{19}N = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2 \cdot CH(NH_2)\\CH_2 \cdots CH_2\end{smallmatrix}>CH \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Hydrierung von 3-Methyl-indol in Gegenwart von Nickel in Dekalin bei 250° unter Druck (v. BRAUN, BAYER, *B.* **58**, 391; vgl. v. B., BAY., BLESSING, *B.* **57**, 397, 400). — Kp_{15}: 68°. D_4^{17}: 0,8790. — Pikrat. F: 194—195°.

N-Benzolsulfonyl-2-isopropyl-hexahydroanilin $C_{15}H_{23}O_2NS = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_{10} \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 132° (v. BRAUN, BAYER, *B.* **58**, 391). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

4. ***x^1-Amino-1-methyl-x-äthyl-cyclohexan, Methyl-[α-amino-äthyl]-cyclohexan mit unbekannter Stellung der Seitenketten*** $C_9H_{19}N = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$ (H 14). Zur Verbrennungswärme vgl. SWIETOSLAWSKI, *Am. Soc.* **42**, 1099.

5. ***5-Amino-1.2.4-trimethyl-cyclohexan, 2.4.5-Trimethyl-cyclohexylamin*** $C_9H_{19}N = CH_3 \cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2 \cdot CH(CH_3)\\CH(CH_3) \cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH \cdot NH_2$. Konfiguration und sterische Einheitlichkeit der im folgenden beschriebenen Verbindungen sind ungewiß; vgl. v. AUWERS, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* **62**, 121; *C.* **1927** II, 1563.

a) ***„cis-5-Amino-cis-1.2.4-trimethyl-cyclohexan"*** $C_9H_{19}N = (CH_3)_3C_6H_8 \cdot NH_2$. *B.* Aus cis(?)-1.2.4-Trimethyl-cyclohexanon-(5)-oxim (E II **7**, 33) durch Hydrierung an kolloidem Platin in Salzsäure + Essigsäure unter 1,5 Atm. Überdruck oder, neben geringeren Mengen „trans-5-Amino-cis-1.2.4-trimethyl-cyclohexan", durch Reduktion mit 2,5%igem Natriumamalgam und Eisessig in siedendem Alkohol (SKITA, *B.* **53**, 1796, 1804). Neben geringeren Mengen „cis-5-Amino-cis-trans-1.2.4-trimethyl-cyclohexan" bei der Hydrierung von Pseudocumidin an kolloidem Platin in Salzsäure + Essigsäure bei 55° und 2 Atm. Überdruck (SK., *B.* **53**, 1793, 1803, 1806). — Kp_{760}: 190,5—191° (korr.); Kp_{17}: 74°; D_4^{20}: 0,864; n_D^{20}: 1,462 (SK., *B.* **53**, 1797, 1803). — Zieht an der Luft rasch Kohlendioxyd an unter Bildung eines festen Carbonats. — Das Phenylthioharnstoff-Derivat schmilzt bei 164° (SK., *B.* **53**, 1804). — Hydrochlorid $C_9H_{19}N + HCl$. Etwas hygroskopische Krystalle (aus Alkohol und Äther). F: 227—228°. — Pikrat $C_9H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 212°. — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure $C_9H_{19}N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Nadeln (aus Alkohol). F: 171,5°.

Acetylderivat $C_{11}H_{21}ON = (CH_3)_3C_6H_8 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln (aus Essigester). F: 100° (SKITA, *B.* **53**, 1804).

Benzoylderivat $C_{16}H_{23}ON = (CH_3)_3C_6H_8 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 107,5—108° (SKITA, *B.* **53**, 1804).

b) ***„trans-5-Amino-cis-1.2.4-trimethyl-cyclohexan"*** $C_9H_{19}N = (CH_3)_3C_6H_8 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von cis(?)-1.2.4-Trimethyl-cyclohexanon-(5)-oxim (E II **7**, 33) mit Natrium und Alkohol (SKITA, *B.* **53**, 1796; **54**, 574). — Coniinartig riechende Nadeln. F: 21°; Kp: 187° bis 188°; D_4^{20}: 0,857; n_D^{20}: 1,458 (SK., *B.* **53**, 1796, 1797). — Das Hydrochlorid liefert beim Kochen mit Natriumnitrit-Lösung „trans"-1.2.4-Trimethyl-cyclohexanol-(5) (E II **6**, 36) und geringe Mengen 1.2.4-Trimethyl-cyclohexen-(4) (SK., *B.* **53**, 1805). — Das Phenylharnstoff-Derivat schmilzt bei 169°, das Phenylthioharnstoff-Derivat bei 155° (SK., *B.* **53**, 1797, 1805). — Hydrochlorid $C_9H_{19}N + HCl$. Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). Verkohlt bei 260° (SK., *B.* **53**, 1797, 1805). — Pikrat. F: 187,5° (SK., *B.* **53**, 1797). — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure. Krystalle (aus 1.2.4-Trimethyl-cyclohexan). Zersetzt sich bei 205°, verkohlt bei 210° (SK., *B.* **53**, 1805).

Benzoylderivat $C_{16}H_{23}ON = (CH_3)_3C_6H_8 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus verd. Alkohol oder 50%iger Essigsäure). F: 174,5° (SKITA, *B.* **53**, 1805; **54**, 574).

c) ***„cis-5-Amino-cis-trans-1.2.4-trimethyl-cyclohexan"*** $C_9H_{19}N = (CH_3)_3C_6H_8 \cdot NH_2$. *B.* s. o. im Abschnitt a). — Kp: 181—182° (korr.) (SKITA, *B.* **53**, 1798, 1806). — Das Phenylthioharnstoff-Derivat schmilzt bei 110°. — Pikrat. Krystalle (aus Aceton). F: 153°.

6. ***3-Amino-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopentan, 2.2.3.3-Tetramethyl-cyclopentylamin*** $C_9H_{19}N = \begin{smallmatrix}(CH_3)_2C \cdot C(CH_3)_2\\H_2C \cdots CH_2\end{smallmatrix}>CH \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 1.1.2.2-Tetramethyl-cyclopentanon-(3)-oxim mit Natriumamalgam und Eisessig in Alkohol bei 50—60° (INGOLD, SHOPPEE, *Soc.* **1928**, 378, 398), von 4-Acetoxy-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopentanon-(3)-oxim mit Natriumamalgam in Eisessig bei 50—60° (I., SH., *Soc.* **1928**, 399, 1871) und von 4-Methoxy-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopenten-(3)-on-(5)-oxim mit Natrium und siedendem Alkohol (I.,

Sh., *Soc.* **1928**, 402). Beim Kochen von 5-Oxy-2.2.3.3-tetramethyl-cyclopentylamin B (Syst. Nr. 1823) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor (Sh., *Soc.* **1928**, 1669; I., Sh., *Soc.* **1928**, 1872). — Nadeln von charakteristischem Geruch. Sehr flüchtig (I., Sh., *Soc.* **1928**, 398). — Chloroaurat. F: ca. 197° (I., Sh., *Soc.* **1928**, 379). — Pikrat $C_9H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Methanol + Ligroin). F: 242—243° (Zers.) (I., Sh., *Soc.* **1928**, 398).

3-Acetamino-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopentan $C_{11}H_{21}ON = (CH_3)_4C_5H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Prismen (aus Ligroin). F: 115° (Ingold, Shoppee, *Soc.* **1928**, 398).

7. ***4-Amino-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopentan, 3.3.4.4-Tetramethyl-cyclopentylamin*** $C_9H_{19}N = \begin{matrix}(CH_3)_2C\cdot CH_2\\ |\\ (CH_3)_2C\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>CH\cdot NH_2$. *B.* Aus 1.1.2.2-Tetramethyl-cyclopentanon-(4)-oxim (E II **7**, 35) und aus 2.2.3.3-Tetramethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanol-(1)-on-(5)-α-oxim (E II **8**, 19) durch Erwärmen mit 2,5%igem Natriumamalgam und Eisessig in Alkohol auf 50—60°, durch Kochen mit Natrium in Alkohol oder durch Behandeln mit Acetylchlorid in Pyridin und Hydrieren der Oximacetate an Palladium-Bariumsulfat in Eisessig unter Druck (Ingold, Shoppee, *Soc.* **1928**, 374, 392, 397). Bei der Reduktion von 3-Benzoyloxy-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopentanon-(4)-oxim (E II **9**, 129) mit Natriumamalgam und Eisessig in Alkohol bei 60° (Sh., *Soc.* **1928**, 1668). — Leicht flüchtige Nadeln von charakteristischem Geruch. F: 100—102° (I., Sh., *Soc.* **1928**, 393). Sehr leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (I., Sh., *Soc.* **1928**, 393). — Hydrochlorid. Zerfließlich. F: 308° (Zers.) (I., Sh., *Soc.* **1928**, 393). — Chloroaurat $C_9H_{19}N + HAuCl_4$. Orangegelbe Nadeln (aus 15%iger Salzsäure). F: 230° (Zers.) (I., Sh., *Soc.* **1928**, 393). — Pikrat $C_9H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 255° (Zers.) (I., Sh., *Soc.* **1928**, 393).

4-Acetamino-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopentan $C_{11}H_{21}ON = (CH_3)_4C_5H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Nadeln (aus Ligroin). F: 95° (Ingold, Shoppee, *Soc.* **1928**, 394).

8. Amine $C_{10}H_{21}N$.

1. ***2-Amino-1-sek.-butyl-cyclohexan, 2-sek.-Butyl-hexahydroanilin*** $C_{10}H_{21}N = C_2H_5\cdot CH(CH_3)\cdot HC\!\!<\!\!\begin{matrix}CH(NH_2)\cdot CH_2\\ CH_2 \text{——} CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH_2$. *B.* Als Hauptprodukt bei der Hydrierung von 3-Äthyl-indol in Gegenwart von Nickel in Dekalin bei 235° unter Druck (v. Braun, Bayer, *B.* **58**, 392). — Nach Schierling riechendes Öl. Kp_{18}: 92°. D_4^{17}: 0,8900. — Gibt ein öliges Benzoylderivat. — Hydrochlorid. F: 212—214°. Leicht löslich in Wasser. — Chloroplatinat. Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 217°.

Trimethyl-[2-sek.-butyl-cyclohexyl]-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{29}ON = C_2H_5\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_{10}\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{28}N\cdot I$. Krystalle. F: 236—237° (v. Braun, Bayer, *B.* **58**, 392). Leicht löslich in Alkohol und Wasser.

2. ***3-Amino-1-methyl-4-isopropyl-cyclohexan, 3-Amino-p-menthan*** $C_{10}H_{21}N = CH_3\cdot HC\!\!<\!\!\begin{matrix}CH_2\cdot CH(NH_2)\\ CH_2 \text{——} CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH(CH_3)_2$. Die Konfiguration der als Menthylamin, Neomenthylamin, Isomenthylamin und Neoisomenthylamin bezeichneten diastereoisomeren 3-Amino-p-menthane entspricht dem Drehungsvermögen zufolge der der analogen p-Menthanole-(3) (Menthol, Neomenthol, Isomenthol und Neoisomenthol) (E II **6**, 39) (Read, Grubb, *Soc.* **1934**, 315, 1780; Hückel, *A.* **549** [1941], 118, 120, 185). Ableitung der Konfiguration von Menthylamin und Neomenthylamin aus reaktionskinetischen Untersuchungen: Vavon, Chilouet, *C. r.* **203** [1937], 1527.

I.	II.	III.	IV.
CH_3—¦—H	CH_3—¦—H	CH_3—¦—H	CH_3—¦—H
H_2N—¦—H	H—¦—NH_2	H_2N—¦—H	H—¦—NH_2
H—¦—C_3H_7	C_3H_7—¦—H	C_3H_7—¦—H	H—¦—C_3H_7
l-Menthylamin	d-Isomenthylamin	d-Neoisomenthylamin	d-Neomenthylamin

a) ***l-Menthylamin*** $C_{10}H_{21}N = CH_3\cdot HC\!\!<\!\!\begin{matrix}CH_2\cdot CH(NH_2)\\ CH_2 \text{——} CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH(CH_3)_2$. Konfiguration entsprechend Formel I (H 19, 26; E I 121). — *B.* In geringer Menge neben viel d-Neomenthylamin und wenig d-Neoisomenthylamin beim Erhitzen von l-Menthol mit Ammoniumformiat nach Wallach (*A.* **276** [1893], 306; **300** [1898], 278; vgl. Tutin, Kipping, *Soc.* **85** [1904], 74) und Verseifen der entstandenen Formylderivate mit Salzsäure (Read, Robertson, *Soc.* **1926**, 2218; **1927**, 2171; Read, Ro., Cook, *Soc.* **1927**, 1284). Zur Bildung durch Reduktion von

[l-Menthon]-oxim mit Natrium und Alkohol (H 19) vgl. READ, RO., *Soc.* **1926**, 2221. Ein l-Menthylamin (Kp: 212°), dessen sterische Einheitlichkeit ungewiß ist, entsteht neben Di-l-menthyl-amin beim Leiten von [l-Menthon]-hydrazon mit Wasserstoff über Nickel bei 200° (MAILHE, *Bl.* [4] **33**, 85). — $[\alpha]_D^{20}$: —39,4° (unverdünnt) (WILSON, CRAWFORD, *Soc.* **127**, 105). — Zur Bildung von l-Menthol und rechtsdrehendem p-Menthen-(3) bei der Einw. von Natriumnitrit auf die wäßr. Lösung des Hydrochlorids (H 26) vgl. READ, RO., *Soc.* **1927**, 2171.

Salz der Aluminiumoxalsäure $3C_{10}H_{21}N + H_3[Al(C_2O_4)_3] + H_2O$. Prismen. Schwer löslich in Wasser (ROBERTS, TURNER, *Soc.* **127**, 2972). $[\alpha]_D^{20}$: —28,5° (50%iges wäßriges Aceton). Zersetzt sich teilweise beim Umlösen. — Saures Eisen(II)-cyanid $C_{10}H_{21}N + H_4[Fe(CN)_6] + 3H_2O$. Bläulich schimmernde Krystalle. Wird über konz. Schwefelsäure wasserfrei (CUMMING, *Soc.* **123**, 2457, 2458). Ziemlich leicht löslich in Wasser; die Lösung zersetzt sich beim Kochen. Färbt sich beim Aufbewahren blau.

Salz des 2.4.6-Trinitro-m-kresols $C_{10}H_{21}N + 2C_7H_5O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 200° (Zers.) (DATTA, MISRA, BARDHAN, *Am. Soc.* **45**, 2432). Explodiert beim Eintragen in ein auf 410° erhitztes Röhrchen. — Salz der rechtsdrehenden 3-Methylsulfin-benzoesäure s. E II **10**, 87. — Salz der Diphenylselenoxyd-carbonsäure-(4). Nadeln (aus Alkohol). F: 220—222° (Zers.) (GAYTHWAITE, KENYON, PHILLIPS, *Soc.* **1928**, 2285). $[\alpha]_{546,1}$: —16,4° (Alkohol; c = 0,8). — Neutrales d-Tartrat (vgl. E I 121). $[\alpha]_D^{15}$: —24,6° (Wasser; c = 1) (READ, STEELE, CARTER, *Soc.* **1929**, 27). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton und Essigester. — Saures d-Tartrat. Krystalle (aus Wasser). $[\alpha]_D^{15}$: —8,0° (Wasser; c = 1) (R., ST., C., *Soc.* **1929**, 28). Löslich in Alkohol, unlöslich in Aceton, Chloroform, Benzol und Essigester. — Salz der Schleimsäure $2C_{10}H_{21}N + C_6H_{10}O_8$. Tafeln (aus Wasser). F: 198° (Zers.) (PATTERSON, FULTON, *Soc.* **1927**, 51). Zwei Präparate zeigten $[\alpha]_{546,1}^{19,5}$: —32,3° und —31,8° (Methanol; c = 1). — Salz der Alloschleimsäure $2C_{10}H_{21}N + C_6H_{10}O_8$. Nadeln. F: 173° (Zers.) (P., F.). Zwei Präparate zeigten $[\alpha]_{546,1}^{19,5}$: —31,5° und —31,0° (Methanol; c = 1). — Salz der [l-Campher]-β-sulfonsäure $C_{10}H_{21}N + C_{10}H_{16}O_4S$. Krystalle (aus Wasser). $[\alpha]_D^{15}$: —28,9° (Wasser; c = 1) (R., ST., C., *Soc.* **1929**, 27). Löslich in Alkohol und Chloroform, schwerer in Aceton, Benzol und Essigester. — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure (vgl. H 20). $[\alpha]_D^{15}$: +44,4° (Wasser; c = 1) (R., ST., C., *Soc.* **1929**, 26). — Salz der α-Brom-[l-campher]-π-sulfonsäure. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 183—184° (R., ST., C.). $[\alpha]_D^{15}$: —74,7° (Wasser; c = 1). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton.

Di-l-menthyl-amin $C_{20}H_{39}N = (C_{10}H_{19})_2NH$ (E I 121). Sterische Einheitlichkeit fraglich. — *B.* In geringer Menge neben l-Menthylamin beim Leiten von [l-Menthon]-hydrazon mit Wasserstoff über Nickel bei 200° (MAILHE, *Bl.* [4] **33**, 86).

Benzyliden-l-menthylamin $C_{17}H_{25}N = C_{10}H_{19}\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ (H 27). Nadeln. F: 69—70° (READ, COOK, SHANNON, *Soc.* **1926**, 2234). $[\alpha]_D$: —132,5° (Chloroform; c = 1,7).

Salicyliden-l-menthylamin $C_{17}H_{25}ON = C_{10}H_{19}\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ (H 27). Blaßgelbe Nadeln (aus Methanol). F: 57—58° (READ, COOK, SHANNON, *Soc.* **1926**, 2234). $[\alpha]_D$: —119,2° (Chloroform; c = 1,8) (R., C., SH.). — Färbt sich am Sonnenlicht tieforange und nimmt im Dunkeln wieder die ursprüngliche Färbung an (READ, ROBERTSON, *Soc.* **1927**, 2174).

Benzoyl-l-menthylamin $C_{17}H_{25}ON = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (H 20). F: 157° (READ, COOK, SHANNON, *Soc.* **1926**, 2234). $[\alpha]_D$: —62,8° (Chloroform; c = 2,3).

Phenylchloressigsäure-[l-menthyl-amid] $C_{18}H_{26}ONCl = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot CHCl\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht in zwei diastereoisomeren Formen aus l-Menthylamin und dl-Phenylchloracetylchlorid bei Gegenwart von Sodalösung in Chloroform (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* **119**, 1823).

a) Höherschmelzende Form. Krystalle (aus Alkohol). F: 174—175°; $[\alpha]_D^{16}$: —113° (Alkohol; c = 0,5) (SH., C.).

b) Niedrigerschmelzende Form. Krystalle (aus Alkohol). F: 113°; $[\alpha]_D^{16}$: —47° (Alkohol; c = 0,5) (SH., C.).

Beide Formen werden durch Säuren nicht hydrolysiert (SH., C.).

N-[trans-2-Methyl-cyclohexyl]-N'-l-menthyl-harnstoff $C_{18}H_{34}ON_2 = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_{10}\cdot CH_3$. *B.* Aus trans-2-Amino-1-methyl-cyclohexan (S. 15) und l-Menthylisocyanat in siedendem Äther (v. AUWERS, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* **62**, 131; *C.* **1927** II, 1564). — Nadeln (aus Alkohol). F: 214—215°. Leicht löslich in Eisessig und Chloroform, schwer in Alkohol.

4-l-Menthyl-semicarbazid $C_{11}H_{23}ON_3 = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen von Aceton-[4-l-menthyl-semicarbazon] mit verd. Salzsäure auf 70° (WILSON, CRAWFORD, *Soc.* **127**, 106). — Prismen (aus Petroläther + Benzol). F: 138°. $[\alpha]_D^{20}$: —77,9° (Alkohol; c = 1,6). Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln in der Wärme; die Lösungen färben sich beim Aufbewahren grün. — $C_{11}H_{23}ON_3 + HCl$. Amorph. F: 203° bis 204°. $[\alpha]_D^{20}$: —65,2° (Alkohol; c = 2). Löslich in Alkohol und heißem Wasser, unlöslich in Äther und Benzol.

Aceton-[4-l-menthyl-semicarbazon] $C_{14}H_{27}ON_3 = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von l-Menthylamin und Acetonsemicarbazon auf 165° (WILSON, CRAWFORD, *Soc.* **127**, 106). — Nadeln (aus Alkohol). F: 128°. $[\alpha]_D^{20}$: —64,9° (Alkohol; c = 2). Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

Benzaldehyd-[4-l-menthyl-semicarbazon] $C_{18}H_{27}ON_3 = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-l-Menthyl-semicarbazid-hydrochlorid und Benzaldehyd in Alkohol (WILSON, CRAWFORD, *Soc.* **127**, 106). — Prismen (aus Alkohol). F: 111°. $[\alpha]_D^{20}$: —47,2° (Alkohol; c = 2). Leicht löslich in Alkohol. Die Lösungen werden beim Aufbewahren grün.

N-β-Naphthalinsulfonyl-l-menthylamin $C_{20}H_{27}O_2NS = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$. Prismen (aus Methanol). F: 135° (READ, COOK, SHANNON, *Soc.* **1926**, 2234). $[\alpha]_D$: —53,3° (Chloroform; c = 2).

b) ***d-Menthylamin*** $C_{10}H_{21}N = CH_3\cdot HC\!<\!\begin{matrix}CH_2\cdot CH(NH_2)\\ CH_2 \text{———} CH_2\end{matrix}\!>\!CH\cdot CH(CH_3)_2$ [1]). *B.* Das saure d-Tartrat wird bei der Umsetzung von dl-Menthylamin mit 1 Mol d-Weinsäure in Alkohol und fraktionierten Krystallisation aus Wasser als schwerer löslicher Anteil erhalten (READ, STEELE, CARTER, *Soc.* **1929**, 28). — Hydrochlorid. $[\alpha]_D^{15}$: +36,6° (Wasser; c = 1). — Saures d-Tartrat $C_{10}H_{21}N + C_4H_6O_6$. Krystalle (aus Wasser). F: 168°. $[\alpha]_D^{15}$: +37,1°; $[\alpha]_{546,1}$: +39,1° (Wasser; c = 1).

Salicyliden-d-menthylamin $C_{17}H_{25}ON = C_{10}H_{19}\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. F: 56—57°; $[\alpha]_D^{15}$: +118° (Chloroform; c = 0,8) (READ, STEELE, CARTER, *Soc.* **1929**, 28). — Verhält sich bei Belichtung wie Salicyliden-l-menthylamin (S. 26) (R., ST., C.; vgl. READ, ROBERTSON, *Soc.* **1927**, 2174).

c) ***dl-Menthylamin*** $C_{10}H_{21}N = CH_3\cdot HC\!<\!\begin{matrix}CH_2\cdot CH(NH_2)\\ CH_2 \text{———} CH_2\end{matrix}\!>\!CH\cdot CH(CH_3)_2$ [2]). *B.* Durch Reduktion von dl-Menthon-oxim (E II 7, 42) mit Natrium und Alkohol auf dem Wasserbad (READ, COOK, SHANNON, *Soc.* **1926**, 2226). — Flüssigkeit. In Geruch und Eigenschaften dem l-Menthylamin sehr ähnlich (R., COOK, SH.). — Läßt sich mit Hilfe von d-Weinsäure in die optisch-aktiven Komponenten spalten (R., STEELE, CARTER, *Soc.* **1929**, 28); Versuche zur Spaltung mit [d-Campher]-β-sulfonsäure und α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure: R., ST., CA, *Soc.* **1929**, 26, 27. Das Hydrochlorid liefert beim Erwärmen mit Natriumnitrit-Lösung auf 70° dl-Menthol und dl-p-Menthen-(3) (R., COOK, SH., *Soc.* **1926**, 2227). — Das Phenylharnstoff-Derivat schmilzt bei 162°, das Phenylthioharnstoff-Derivat bei 151° (R., COOK, SH.). — Hydrochlorid $C_{10}H_{21}N + HCl$. Nadeln (aus Aceton + Methanol). Schmilzt nicht bis 250° (R., COOK, SH.). Unlöslich in Äther und Petroläther, schwer in siedendem Aceton und Essigester, leicht in Alkohol und Wasser. — Chloroplatinat. Tief orangefarbene Prismen (aus Wasser). F: 201—202° (Zers.) (R., COOK, SH.). — Pikrat. Blaßgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 196—198° (R., COOK, SH.).

Benzyliden-dl-menthylamin $C_{17}H_{25}N = C_{10}H_{19}\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ [3]). *B.* Aus dl-Menthylamin und Benzaldehyd in Äther (READ, COOK, SHANNON, *Soc.* **1926**, 2226). — Öl.

Salicyliden-dl-menthylamin $C_{17}H_{25}ON = C_{10}H_{19}\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus dl-Menthylamin und Salicylaldehyd in Äther (READ, COOK, SHANNON, *Soc.* **1926**, 2227). — Erstarrt bei monatelangem Aufbewahren krystallinisch; erweicht bei 60° und schmilzt unscharf bei ca. 80° (READ, ROBERTSON, *Soc.* **1927**, 2174). Verhält sich bei Belichtung ähnlich wie die aktiven Formen (R., R.).

Formyl-dl-menthylamin $C_{11}H_{21}ON = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Durch Erhitzen von dl-Menthylamin mit Ameisensäure im Rohr auf 200° (READ, COOK, SHANNON, *Soc.* **1926**, 2226). — Prismen (aus Petroläther). F: 77—78°.

Acetyl-dl-menthylamin $C_{12}H_{23}ON = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dl-Menthylamin und Acetanhydrid in Äther (READ, COOK, SHANNON, *Soc.* **1926**, 2226). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 123—124°.

Benzoyl-dl-menthylamin $C_{17}H_{25}ON = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dl-Menthylamin und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (READ, COOK, SHANNON, *Soc.* **1926**, 2226). — Prismen (aus Methanol). F: 145—146°.

dl-Menthyl-harnstoff $C_{11}H_{22}ON_2 = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Die Identität mit dem E I 123 beschriebenen Präparat von WALLACH ist unsicher (READ, COOK, SHANNON, *Soc.* **1926**, 2225). — *B.* Aus dl-Menthylaminhydrochlorid und Kaliumcyanat in Wasser (R., C., SH., *Soc.* **1926**, 2227). — Nadeln (aus Aceton). F: 157°.

[1]) „d-Menthylamin in älterem Sinn" (H 28) s. S. 28 bei d-Neomenthylamin.

[2]) „dl-Menthylamin" von WALLACH (E I 123) war ein Gemisch von Isomeren (vgl. READ, COOK, SHANNON, *Soc.* **1926**, 2225).

[3]) „Benzal-dl-menthylamin" von WALLACH (E I 123) s. S. 31.

N-β-Naphthalinsulfonyl-dl-menthylamin $C_{20}H_{27}O_2NS = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus dl-Menthylamin und β-Naphthalinsulfochlorid in alkal. Lösung (READ, COOK, SHANNON, *Soc.* **1926**, 2226). — Prismen (aus Methanol). F: 145—146°.

d) ***d-Neomenthylamin*** $C_{10}H_{21}N = CH_3\cdot HC{<}{CH_2\cdot CH(NH_2) \atop CH_2 \text{———} CH_2}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$. Konfiguration entsprechend Formel IV auf S. 25. — d-Neomenthylamin hat in der H 26 als l-Isomenthylamin bezeichneten Verbindung vorgelegen und bildet den Hauptbestandteil des H 28 als d-Menthylamin in älterem Sinn bezeichneten Gemisches von Stereoisomeren (READ, ROBERTSON, *Soc.* **1926**, 2212; **1927**, 2170). — *B.* Neben wenig l-Menthylamin und d-Neoisomenthylamin beim Erhitzen von l-Menthon mit Ammoniumformiat und Verseifen der entstandenen Formylderivate mit Salzsäure (READ, RO., *Soc.* **1926**, 2217; **1927**, 2171; READ, RO., COOK, *Soc.* **1927**, 1284; vgl. WALLACH, KUTHE, *A.* **276** [1893], 306). Das Formylderivat entsteht ferner, neben anderen Formylmenthylaminen, beim Erhitzen von d-Isomenthon mit Ammoniumformiat (READ, RO., *Soc.* **1926**, 2218). d-Neomenthylamin wird in optisch unreiner Form bei der Spaltung von dl-Neomenthylamin mit Hilfe von d-Weinsäure erhalten (READ, STEELE, CARTER, *Soc.* **1929**, 30). — $[\alpha]_D^{20}$: +15,73° (unverdünnt) (READ, RO., *Soc.* **1926**, 2219). — Das Hydrochlorid liefert beim Erwärmen mit Natriumnitrit-Lösung auf dem Wasserbad (vgl. H 28) teilweise inaktiviertes rechtsdrehendes p-Menthen-(3) (READ, RO., *Soc.* **1926**, 2220) neben l-Menthol (READ, RO., *Soc.* **1927**, 2173) und inaktivem p-Menthanol-(4) (HÜCKEL, TAPPE, LEGUTKE, *A.* **543** [1940], 198, 226). — Hydrochlorid $C_{10}H_{21}N + HCl$. Prismen (aus Petroläther). Monoklin prismatisch (BARKER, *Soc.* **1926**, 2219). F: 189°; $[\alpha]_D^{15}$: +21,5° (Wasser; c = 1,4) (READ, RO., *Soc.* **1926**, 2219). Löslich in Petroläther (READ, RO., *Soc.* **1926**, 2212). — Neutrales d-Tartrat. Nadeln (aus Aceton + Methanol). F: 180°; $[\alpha]_D^{15}$: +25,0° (Wasser; c = 1) (READ, STEELE, CARTER, *Soc.* **1929**, 29). — Saures d-Tartrat. Prismen (aus Aceton + Methanol). F: 179°; $[\alpha]_D^{15}$: +27,4° (Wasser; c=1) (READ, ST., CA., *Soc.* **1929**, 30). — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure. Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 180°; $[\alpha]_D^{15}$: +24,0° (Wasser; c = 1) (READ, ST., CA., *Soc.* **1929**, 29). — Salz der [l-Campher]-β-sulfonsäure. Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 152°; $[\alpha]_D^{15}$: ±0° (Wasser) (READ, ST., CA.). — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure. Prismen. F: 166,5°; $[\alpha]_D^{15}$: +73,3° (Wasser; c = 1) (READ, ST., CA.). — Salz der α-Brom-[l-campher]-π-sulfonsäure $C_{10}H_{21}N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Nadeln (aus Wasser). F: 171°; $[\alpha]_D^{15}$: —49,3° (Wasser; c = 1) (READ, ST., CA.).

Benzyliden-d-neomenthylamin $C_{17}H_{25}N = C_{10}H_{19}\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ (H 29 als Benzal-d-menthylamin aufgeführt). F: 45—46° (READ, ROBERTSON, *Soc.* **1926**, 2219). $[\alpha]_D^{15}$: +61,7° (Chloroform; c = 1,6).

Salicyliden-d-neomenthylamin $C_{17}H_{25}ON = C_{10}H_{19}\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ (H 29 als Salicylal-d-menthylamin aufgeführt). Gelblich. F: 99—100° (READ, ROBERTSON, *Soc.* **1926**, 2219). $[\alpha]_D^{15}$: +30,0° (Chloroform; c = 1,5). — Wird bei Belichtung nicht verändert (READ, RO., *Soc.* **1927**, 2174).

Formyl-d-neomenthylamin $C_{11}H_{21}ON = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CHO$ (H 29 als Formyl-d-menthylamin aufgeführt). *B.* s. o. im Artikel d-Neomenthylamin. — Rhombisch bipyramidal (BARKER, *Soc.* **1926**, 2219). F: 117—118° (READ, ROBERTSON, *Soc.* **1926**, 2219). $[\alpha]_D^{15}$: +53,8° (Chloroform; c = 1,8), +62,4° (Alkohol; c = 1,5). Ziemlich leicht löslich in Äther und Petroläther in der Wärme. Schmelzpunkte von Gemischen mit Formyl-l-neomenthylamin: READ, RO., *Soc.* **1926**, 2220. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Petroläther). Schmilzt bei 75—80° (READ, RO., *Soc.* **1926**, 2218). Wird durch Wasser rasch zersetzt.

Acetyl-d-neomenthylamin $C_{12}H_{23}ON = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 29 als Acetyl-d-menthylamin aufgeführt). F: 169—170° (READ, ROBERTSON, *Soc.* **1926**, 2219). $[\alpha]_D^{15}$: +53,0° (Chloroform; c = 1,2).

Benzoyl-d-neomenthylamin $C_{17}H_{25}ON = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (H 26 als Benzoylderivat des l-Isomenthylamins aufgeführt). F: 121,5° (READ, ROBERTSON, *Soc.* **1926**, 2219). $[\alpha]_D^{15}$: +22,7° (Chloroform; c = 2).

N-β-Naphthalinsulfonyl-d-neomenthylamin $C_{20}H_{27}O_2NS = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$. Blättchen (aus Alkohol + Chloroform). F: 208° (READ, ROBERTSON, *Soc.* **1926**, 2219). $[\alpha]_D^{15}$: +43,7° (Chloroform; c = 2).

e) ***l-Neomenthylamin*** $C_{10}H_{21}N = CH_3\cdot HC{<}{CH_2\cdot CH(NH_2) \atop CH_2 \text{———} CH_2}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$ (H 25). *B.* Durch Spaltung von dl-Neomenthylamin mit Hilfe von d-Weinsäure in alkoh. Lösung; das saure d-Tartrat des l-Neomenthylamins scheidet sich zuerst aus (READ, STEELE, CARTER, *Soc.* **1929**, 30). Vgl. a. Bildung des Formylderivats, S. 29. — Hydrochlorid. $[\alpha]_D^{15}$: —20,2° (Wasser; c = 1). — Saures d-Tartrat. Krystalle (aus Aceton + Methanol). F: 188°. $[\alpha]_D$: ±0° (Wasser; c = 1).

Salicyliden-l-neomenthylamin $C_{17}H_{25}ON = C_{10}H_{19} \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Gelblich. F: 99°; $[\alpha]_D^{15}$: —31,3° (Chloroform; c=0,3) (READ, STEELE, CARTER, *Soc.* **1929**, 30). — Wird bei Belichtung nicht verändert (READ, ROBERTSON, *Soc.* **1927**, 2174).

Formyl-l-neomenthylamin $C_{11}H_{21}ON = C_{10}H_{19} \cdot NH \cdot CHO$. *B.* Neben nicht näher beschriebenem Formyl-d-menthylamin beim Erhitzen von l-Isomenthon mit Ammoniumformiat (READ, ROBERTSON, *Soc.* **1926**, 2220). — Krystalle (aus Alkohol). F: 116—117°. $[\alpha]_D^{15}$: —53,6° (Chloroform; c = 1,8). Schmelzpunkte von Gemischen mit Formyl-d-neomenthylamin: READ, RO.

f) ***dl-Neomenthylamin*** $C_{10}H_{21}N = CH_3 \cdot HC{<}{CH_2 \cdot CH(NH_2) \atop CH_2 - CH_2}{>}CH \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen von Formyl-dl-neomenthylamin mit konz. Salzsäure (READ, COOK, SHANNON, *Soc.* **1926**, 2229). — Flüssigkeit. Riecht ähnlich wie l-Menthylamin (R., COOK, SH., *Soc.* **1926**, 2230). — Läßt sich mit Hilfe von d-Weinsäure in die optisch-aktiven Komponenten spalten (R., STEELE, CARTER, *Soc.* **1929**, 29); über Spaltung mit Hilfe von [d-Campher]-β-sulfonsäure und α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure vgl. R., ST., CA., *Soc.* **1929**, 30, 32. Das Hydrochlorid gibt beim Erwärmen mit Natriumnitrit-Lösung hauptsächlich ein aktives p-Menthen-(3) (R., COOK, SH.). — Das Phenylharnstoff-Derivat schmilzt bei 183—184°, das Phenylthioharnstoff-Derivat bei 169—170° (R., COOK, SH.). — Hydrochlorid $C_{10}H_{21}N + HCl$. Krystalle (aus Petroläther). Monoklin (BARKER, *Soc.* **1926**, 2229). F: 184—185° (R., COOK, SH.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; in Petroläther etwas schwerer löslich als dl-Neomenthylamin-hydrochlorid. — Hydrobromid. Prismen (aus Alkohol). Schmilzt nicht bis 220° (R., COOK, SH.). Schwer löslich in Äther, unlöslich in Petroläther. — Chloroplatinat. Orangefarbene Prismen (aus Wasser). F: 206—207° (Zers.) (R., COOK, SH.). Leichter löslich als die Chloroplatinate von dl-Menthylamin und dl-Isomenthylamin. — Pikrat. Orangefarbene Prismen oder gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 183—184° (R., COOK, SH.).

Benzyliden-dl-neomenthylamin $C_{17}H_{25}N = C_{10}H_{19} \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. Öl. Krystallisiert beim Abkühlen mit Kältemischung (READ, COOK, SHANNON, *Soc.* **1926**, 2230).

Salicyliden-dl-neomenthylamin $C_{17}H_{25}ON = C_{10}H_{19} \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 69,5° (READ, COOK, SHANNON, *Soc.* **1926**, 2230).

Formyl-dl-neomenthylamin $C_{11}H_{21}ON = C_{10}H_{19} \cdot NH \cdot CHO$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von dl-Isomenthon oder dl-Menthon mit Ammoniumformiat (READ, COOK, SHANNON, *Soc.* **1926**, 2227). Aus äquimolaren Mengen der aktiven Formen in Äther (READ, ROBERTSON, *Soc.* **1926**, 2220). — Krystallisiert aus Äther + Petroläther in Prismen vom Schmelzpunkt 86°, aus Petroläther in Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt (READ, C., SH., *Soc.* **1926**, 2227). Die Prismen sind rhombisch bisphenoidisch und lassen sich durch Auslesen in zwei spiegelbildlich entgegengesetzt ausgebildete, zwischen 90° und 105° unscharf schmelzende Varietäten trennen, die in alkoh. Lösung schwache optische Aktivität zeigen (BARKER, *Soc.* **1926**, 2228). Optisches Verhalten der Nadeln: BA. In den meisten organischen Lösungsmitteln leichter löslich als Formyl-d-neomenthylamin, mäßig löslich in Petroläther (READ, C., SH.).

Acetyl-dl-neomenthylamin $C_{12}H_{23}ON = C_{10}H_{19} \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln (aus Petroläther + Äther). F: 160—161° (READ, COOK, SHANNON, *Soc.* **1926**, 2230).

Benzoyl-dl-neomenthylamin $C_{17}H_{25}ON = C_{10}H_{19} \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Petroläther). F: 101—102° (READ, COOK, SHANNON, *Soc.* **1926**, 2230).

dl-Neomenthyl-harnstoff $C_{11}H_{22}ON_2 = C_{10}H_{19} \cdot NH \cdot CO\ NH_2$. *B.* Aus dl-Neomenthylamin-hydrochlorid und Kaliumcyanat in Wasser (READ, COOK, SHANNON, *Soc.* **1926**, 2230). — Prismen (aus Aceton); wird beim Aufbewahren opak. F: 162—163°.

N-β-Naphthalinsulfonyl-dl-neomenthylamin $C_{20}H_{27}O_2NS = C_{10}H_{19} \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$. Tafeln (aus Methanol). F: 209—210° (READ, COOK, SHANNON, *Soc.* **1926**, 2230). Schwer löslich in Methanol.

g) ***d-Isomenthylamin*** $C_{10}H_{21}N = CH_3 \cdot HC{<}{CH_2 \cdot CH(NH_2) \atop CH_2 - CH_2}{>}CH \cdot CH(CH_3)_2$. Konfiguration entsprechend Formel II auf S. 25. — *B.* Durch Reduktion von [d-Isomenthon]-oxim (E II **7**, 42) mit Natrium und Alkohol (READ, ROBERTSON, *Soc.* **1926**, 2213, 2221; READ, RO., COOK, *Soc.* **1927**, 1279; vgl. a. READ, GRUBB, MALCOLM, *Soc.* **1933**, 171). — Das Hydrochlorid gibt beim Erwärmen mit Natriumnitrit-Lösung auf dem Wasserbad d-Isomenthol und schwach rechtsdrehendes p-Menthen-(3) (READ, RO., COOK, *Soc.* **1927**, 1280; vgl. HÜCKEL, WAGNER, *B.* **74** [1941], 662). — Das Phenylharnstoff-Derivat schmilzt bei 142°, das Phenylthioharnstoff-Derivat bei 114,5—115,5° (READ, RO., *Soc.* **1926**, 2222). — Hydrochlorid $C_{10}H_{21}N + HCl$. Nadeln (aus Aceton + Methanol). Schmilzt nicht bis 250° (READ, RO., *Soc.* **1926**, 2222). $[\alpha]_D^{15}$: +23,6° (Wasser; c = 2) (READ, RO.; READ, RO., COOK). Unlöslich in Äther und Petroläther (READ, RO., *Soc.* **1926**, 2213). — Neutrales d-Tartrat. Tafeln (aus Wasser). F: 204° (READ, STEELE, CARTER, *Soc.* **1929**, 31). $[\alpha]_D^{15}$: +32,9°; $[M]_D^{15}$: +151° (Wasser; c=1). —

Saures d-Tartrat. Nadeln (aus Aceton + Methanol). F: 190° (READ, ST., CA.). $[M]_D^{15}$: +98° (Wasser; c = 1). — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure. Prismen (aus Essigester). F: 180° (READ, ST., CA.). $[\alpha]_D^{15}$: +24,6° (Wasser; c = 1). — Salz der [l-Campher]-β-sulfonsäure. Nadeln (aus Essigester). F: 188° (READ, ST., CA.). $[\alpha]_D^{15}$: ±0° (Wasser; c = 1). — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure $C_{10}H_{21}N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Nadeln (aus Wasser). Zeigt in Wasser stark schwankendes Drehungsvermögen (READ, ST., CA., *Soc.* **1929**, 30). — Salz der α-Brom-[l-campher]-π-sulfonsäure. Prismen (aus Wasser). F: 206° (Zers.) (READ, ST., CA., *Soc.* **1929**, 30). Zeigt in Wasser stark schwankendes Drehungsvermögen.

Benzyliden-d-isomenthylamin $C_{17}H_{25}N = C_{10}H_{19}\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. Tafeln (aus Methanol). F: 67—68° (READ, ROBERTSON, *Soc.* **1926**, 2222). $[\alpha]_D^{15}$: +90,7° (Chloroform; c = 1,7).

Salicyliden-d-isomenthylamin $C_{17}H_{25}ON = C_{10}H_{19}\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 122°; $[\alpha]_D^{15}$: +77,6° (Chloroform; c = 1,8) (READ, ROBERTSON, *Soc.* **1926**, 2222). — Wird am Sonnenlicht orange, im Dunkeln wieder gelblich (READ, RO., *Soc.* **1927**, 2174).

Formyl-d-isomenthylamin $C_{11}H_{21}ON = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Durch Erhitzen von d-Isomenthylamin mit Ameisensäure im Rohr auf 200° (READ, ROBERTSON, *Soc.* **1926**, 2222). — Nadeln (aus Petroläther). F: 45—46°. $[\alpha]_D^{15}$: +31,3° (Chloroform; c = 1,7). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Acetyl-d-isomenthylamin $C_{12}H_{23}ON = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Nadeln. F: 77—79° (READ, ROBERTSON, *Soc.* **1926**, 2222). $[\alpha]_D^{15}$: +30,7° (Chloroform; c = 2). Leicht löslich.

Benzoyl-d-isomenthylamin $C_{17}H_{25}ON = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Aceton). F: 97—98° (READ, ROBERTSON, *Soc.* **1926**, 2222). $[\alpha]_D^{15}$: +18,3° (Chloroform; c = 3). Leicht löslich in Aceton.

[d-Isomenthyl]-harnstoff $C_{11}H_{22}ON_2 = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 141,5—142,5° (READ, ROBERTSON, *Soc.* **1926**, 2222). $[\alpha]_D^{15}$: +29,0° (Chloroform; c = 1,3).

N-β-Naphthalinsulfonyl-d-isomenthylamin $C_{20}H_{27}O_2NS = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus d-Isomenthylamin und β-Naphthalinsulfochlorid in alkal. Lösung (READ, ROBERTSON, *Soc.* **1926**, 2222). — Tafeln (aus Alkohol). F: 80—81°. $[\alpha]_D^{15}$: —2,8° (Chloroform; c = 1,8).

h) ***l-Isomenthylamin*** $C_{10}H_{21}N = CH_3\cdot HC\!<\!\begin{matrix}CH_2\cdot CH(NH_2)\\ CH_2 \text{——} CH_2\end{matrix}\!>\!CH\cdot CH(CH_3)_2$[1]. *B.* Neben anderen Produkten bei der Reduktion von [l-Isomenthon]-oxim (E II 7, 42) mit Natrium und Alkohol (READ, ROBERTSON, *Soc.* **1926**, 2222). — Wurde nicht ganz rein erhalten. — Das Hydrochlorid liefert beim Erwärmen mit Natriumnitrit-Lösung auf dem Wasserbad l-Isomenthol (READ, ROBERTSON, COOK, *Soc.* **1927**, 1280). — Hydrochlorid. Krystalle (aus Aceton + Methanol). $[\alpha]_D^{15}$: —21,9° (Wasser; c = 1) (READ, RO., *Soc.* **1926**, 2223), —22,6° (Wasser) (READ, RO., C.).

Salicyliden-l-isomenthylamin $C_{17}H_{25}ON = C_{10}H_{19}\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 122°; $[\alpha]_D^{15}$: —76,8° (Chloroform; c = 1,7) (READ, ROBERTSON, *Soc.* **1926**, 2223). — Färbt sich am Sonnenlicht orange und wird im Dunkeln wieder gelblich (READ, RO., *Soc.* **1927**, 2174).

i) ***dl-Isomenthylamin*** $C_{10}H_{21}N = CH_3\cdot HC\!<\!\begin{matrix}CH_2\cdot CH(NH_2)\\ CH_2 \text{——} CH_2\end{matrix}\!>\!CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Entsteht in fast theoretischer Ausbeute bei der Reduktion von dl-Isomenthon-oxim (E II 7, 43) mit Natrium und siedendem Alkohol (READ, COOK, SHANNON, *Soc.* **1926**, 2230). Neben anderen Produkten bei der Reduktion eines Gemisches von dl-Piperiton-α- und -β-oxim (E II 7, 77) mit Natrium und Alkohol (READ, COOK, SH., *Soc.* **1926**, 2232). — Flüssigkeit mit an l-Menthylamin erinnerndem Geruch (READ, COOK, SH.). — Versuche zur Spaltung mit Hilfe von optisch-aktiven Säuren: READ, STEELE, CARTER, *Soc.* **1929**, 30, 31. — Das Hydrochlorid liefert beim Erwärmen mit Natriumnitrit-Lösung auf dem Wasserbad dl-Isomenthol (READ, COOK, SH., *Soc.* **1926**, 2232; READ, ROBERTSON, COOK, *Soc.* **1927**, 1279). — Hydrochlorid $C_{10}H_{21}N + HCl$. Nadeln (aus Aceton + Methanol). Schmilzt nicht bis 250° (READ, COOK, SH., *Soc.* **1926**, 2230). Unlöslich in Äther und Petroläther, leicht löslich in Alkohol und Wasser. — Chloroplatinat. Blaß orangefarbene Nadeln (aus Wasser). F: 212—213° (Zers.) (READ, COOK, SH.). — Pikrat. Krystallisiert aus etwas Methanol enthaltendem Wasser in orangefarbenen Nadeln oder in gelblichen Prismen. F: 171—173° (READ, COOK, SH.).

Phenylharnstoff-Derivat $C_{17}H_{26}ON_2$ s. E I **12**, 233; Phenylthioharnstoff-Derivat $C_{17}H_{26}N_2S$ s. E I **12**, 245.

---

[1]) „l-Isomenthylamin" von TUTIN, KIPPING (H 26) s. S. 28 im Artikel d-Neomenthylamin.

Benzyliden-dl-isomenthylamin $C_{17}H_{25}N = C_{10}H_{19}\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. Über die Beziehung zu der E I 123 als Benzal-dl-menthylamin beschriebenen Verbindung vgl. READ, COOK, SHANNON, *Soc.* **1926**, 2225. — Prismen (aus Methanol). F: 41—44° (R., C., SH., *Soc.* **1926**, 2231). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Salicyliden-dl-isomenthylamin $C_{17}H_{25}ON = C_{10}H_{19}\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus gleichen Mengen der d- und l-Form in Alkohol (READ, ROBERTSON, *Soc.* **1926**, 2223). Aus dl-Isomenthylamin und Salicylaldehyd in Äther (READ, COOK, SHANNON, *Soc.* **1926**, 2231). — Blaßgelbe Prismen (aus Methanol). F: 95° (READ, RO., *Soc.* **1926**, 2223). — Färbt sich am Sonnenlicht orange und wird im Dunkeln wieder gelblich (READ, RO., *Soc.* **1927**, 2174).

Formyl-dl-isomenthylamin $C_{11}H_{21}ON = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CHO$. Nadeln (aus Petroläther). F: 45—47° (READ, COOK, SHANNON, *Soc.* **1926**, 2231). Sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

Acetyl-dl-isomenthylamin $C_{12}H_{23}ON = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. In Kältemischung krystallisierendes Öl (READ, COOK, SHANNON, *Soc.* **1926**, 2231). Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

Benzoyl-dl-isomenthylamin $C_{17}H_{25}ON = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Aceton). F: 127—128° (READ, COOK, SHANNON, *Soc.* **1926**, 2231).

dl-Isomenthyl-harnstoff $C_{11}H_{22}ON_2 = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Über die Beziehungen zu der E I 123 als dl-Menthylharnstoff beschriebenen Verbindung vgl. READ, COOK, SHANNON, *Soc.* **1926**, 2225. — *B.* Aus dl-Isomenthylaminhydrochlorid und Kaliumcyanat in Wasser (READ, COOK, SH., *Soc.* **1926**, 2231). — Nadeln (aus Aceton + wenig Methanol). F: 203—204°.

N-β-Naphthalinsulfonyl-dl-isomenthylamin $C_{20}H_{27}O_2NS = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$. Nadeln (aus Methanol). F: 141—142° (READ, COOK, SHANNON, *Soc.* **1926**, 2231).

k) ***d-Neoisomenthylamin*** $C_{10}H_{21}N = CH_3\cdot HC\!<\!\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH(NH_2)\\ CH_2 \text{---} CH_2\end{smallmatrix}\!>\!CH\cdot CH(CH_3)_2$. Konfiguration entsprechend Formel III auf S. 25. — *B.* Neben viel d-Neomenthylamin und wenig l-Menthylamin beim Erhitzen von l-Menthon mit Ammoniumformiat und Verseifen der entstandenen Formylderivate mit Salzsäure; Trennung erfolgt durch Umsetzung mit Salicylaldehyd und Hydrolyse des ausgeschiedenen Salicylidenderivats mit verd. Schwefelsäure (READ, ROBERTSON, *Soc.* **1927**, 2171). — Flüssigkeit. $[\alpha]_D^{25}$: +10,7° (Chloroform) (READ, STOREY, *Soc.* **1930**, 2764). — Das Hydrochlorid liefert beim Erwärmen mit Natriumnitrit-Lösung und etwas Salzsäure auf dem Wasserbad rechtsdrehendes p-Menthen-(3) und andere Produkte (READ, RO., *Soc.* **1927**, 2173). — Das Phenylharnstoff-Derivat schmilzt bei 149—150°, das Phenylthioharnstoff-Derivat bei 99° (READ, RO.). — Hydrochlorid $C_{10}H_{21}N + HCl$. Nadeln (aus Aceton, das eine Spur von Methanol enthält). Schmilzt nicht bis 250° (READ, RO.). $[\alpha]_D^{15}$: +20,9° (Wasser; c = 3). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Petroläther und Äther.

Benzyliden-d-neoisomenthylamin $C_{17}H_{25}N = C_{10}H_{19}\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Methanol). F: 68—69° (READ, ROBERTSON, *Soc.* **1927**, 2173). $[\alpha]_D^{15}$: —34,2° (Chloroform; c = 2).

Salicyliden-d-neoisomenthylamin $C_{17}H_{25}ON = C_{10}H_{19}\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. Gelbe Nadeln (aus Petroläther oder Alkohol). F: 99—100° (READ, ROBERTSON, *Soc.* **1927**, 2172). $[\alpha]_D^{15}$: —17,9° (Chloroform; c = 2,3). — Wird am Licht nicht verändert.

Formyl-d-neoisomenthylamin $C_{11}H_{21}ON = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CHO$. Viscoses Öl. $[\alpha]_D^{15}$: —3,9° (Chloroform; c = 4,4) (READ, ROBERTSON, *Soc.* **1927**, 2173).

Acetyl-d-neoisomenthylamin $C_{12}H_{23}ON = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Nadeln (aus Petroläther). Erweicht bei 87° und schmilzt bei 99—100° (READ, ROBERTSON, *Soc.* **1927**, 2173). $[\alpha]_D^{15}$: —2,6° (Chloroform; c = 2,7). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Benzoyl-d-neoisomenthylamin $C_{17}H_{25}ON = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 151° (READ, ROBERTSON, *Soc.* **1927**, 2173). $[\alpha]_D^{15}$: —10,4° (Chloroform; c = 2,3).

[d-Neoisomenthyl]-harnstoff $C_{11}H_{22}ON_2 = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 115—116° (READ, ROBERTSON, *Soc.* **1927**, 2173). $[\alpha]_D^{15}$: —3,1° (Chloroform; c = 1,9).

N-β-Naphthalinsulfonyl-d-neoisomenthylamin $C_{20}H_{27}O_2NS = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$. Krystalle (aus Alkohol). F: 120° (READ, ROBERTSON, *Soc.* **1927**, 2173). $[\alpha]_D^{15}$: —10,7° (Chloroform; c = 2,9).

l) ***3-Amino-p-menthan von unbekannter Konfiguration*** $C_{10}H_{21}N = (CH_3)(C_3H_7)C_6H_9\cdot NH_2$. Ist wahrscheinlich ein Gemisch von stereoisomeren Menthylaminen; die Ausgangsstoffe waren nicht einheitlich (ZEITSCHEL, SCHMIDT, *B.* **59**, 2302 Anm. 13; READ, ROBERTSON, COOK, *Soc.* **1927**, 1276). — *B.* Aus dem inaktiven p-Menthanon-(3) von BEDOS

(E II 7, 43) durch Oximierung und Reduktion des erhaltenen flüssigen Oxims mit Natrium und Alkohol (BEDOS, *C. r.* **181**, 119; *Bl.* [4] **39**, 687, 688). — Kp_{10}: 79—80°; D_{25}^{25}: 0,849; n_D^{25}: 1,4512 (B.). — Gibt mit Phenylisocyanat in Ligroin einen optisch-inaktiven N-Menthyl-N'-phenyl-harnstoff $C_{17}H_{26}ON_2$ vom Schmelzpunkt 122° (*B.*).

3. ***1¹-Amino-1.1-dimethyl-3-isopropyl-cyclopentan, 1-Methyl-1-aminomethyl-3-isopropyl-cyclopentan, Dihydrofencholenamin*** $C_{10}H_{21}N$ =
$(CH_3)_2CH \cdot HC \cdot CH_2 \diagdown C \diagup CH_3$
$H_2C \cdot CH_2 \diagup \quad \diagdown CH_2 \cdot NH_2$
. Inaktive Form[1]). *B.* Neben überwiegenden Mengen Dihydrofencholenalkohol b (E II **6**, 54) bei der Reduktion von (aus nahezu inaktivem Fenchon erhaltenem) Dihydro-β-fencholensäureamid (E II **9**, 15) mit Natrium und Alkohol (MAXWELL, *A. ch.* [9] **17**, 343, 359). — Bewegliche Flüssigkeit. Kp_{16}: 90—91°. — Zieht aus der Luft Kohlendioxyd an unter Bildung eines festen Carbonats. Beim Behandeln mit Natriumnitrit und Salzsäure erhält man tert. Carvomenthol (E II **6**, 39) und 3-Isopropyl-1-äthyliden-cyclopentan (?) (E II **5**, 54) (M., *A. ch.* [9] **17**, 365). — Hydrochlorid $C_{10}H_{21}N + HCl$. Tafeln (aus Alkohol). F: 171—173° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr leicht in Wasser. — Sulfat $C_{10}H_{21}N + H_2SO_4$. Pulver. F: ca. 190° (Zers.). Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Acetat. Tafeln. F: ca. 140° (Zers.).

Benzylidenderivat $C_{17}H_{25}N = (CH_3)_2CH \cdot C_5H_7(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5$. Etwas zähe Flüssigkeit. Kp_{21}: 183—184,5° (MAXWELL, *A. ch.* [9] **17**, 361).

Acetylderivat $C_{12}H_{23}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_5H_7(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Viscose Flüssigkeit. Kp_{27}: 193° (MAXWELL, *A. ch.* [9] **17**, 361).

4. ***5²-Amino-1.1.2-trimethyl-5-äthyl-cyclopentan, 1.1.2-Trimethyl-5-[β-amino-äthyl]-cyclopentan, β-[2.2.3-Trimethyl-cyclopentyl]-äthylamin, Dihydro-α-camphylamin*** $C_{10}H_{21}N$ =
$CH_3 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \diagdown$
H_2C —— $CH_2 \diagup$ $CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$.
Rechtsdrehende Form. *B.* Aus dem Nitril einer optisch-aktiven Dihydro-α-campholensäure (E I **9**, 18) durch Druckhydrierung an Nickel in Dekalin bei 150° oder durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (v. BRAUN, KRÖPER, REINHARDT, *B.* **62**, 1305). — Stark basisch riechende Flüssigkeit. Kp_{13}: 88°. D_4^{20}: 0,8640. $[\alpha]_D^{20}$: +34,72° (unverd.). — Das Phenylthioharnstoff-Derivat schmilzt bei 116°. — Hydrochlorid. F: 255° (Zers.). Ist an der Luft beständig. — Pikrat. Krystalle. F: 197°.

Dimethyl-[β-(2.2.3-trimethyl-cyclopentyl)-äthyl]-amin, Dimethyl-dihydro-α-camphylamin $C_{12}H_{25}N = (CH_3)_3C_5H_6 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Als Hauptprodukt beim Eindampfen einer wäßr. Lösung von Trimethyl-dihydro-α-camphyl-ammoniumhydroxyd und Destillieren des sirupartigen Rückstands (v. BRAUN, HEYMONS, *B.* **61**, 2279). — Flüssigkeit von basischem Geruch. Kp_{14}: 94—95°. — Hydrochlorid. F: 226°. Leicht löslich in Wasser. — Pikrat. Orangegelbe Krystalle. Schmilzt bei 100—111°. .

Trimethyl-[β-(2.2.3-trimethyl-cyclopentyl)-äthyl]-ammoniumhydroxyd, Trimethyl-dihydro-α-camphyl-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{29}ON = (CH_3)_3C_5H_6 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Trimethyl-dihydro-α-camphyl-ammoniumhalogenide entstehen beim Erhitzen von 1.1.2-Trimethyl-5-[β-brom-äthyl]-cyclopentan (E II **5**, 31) oder der entsprechenden Jodverbindung mit Trimethylamin in Benzol bzw. Alkohol auf 100° (v. BRAUN, HEYMONS, *B.* **61**, 2278; v. B., KRÖPER, REINHARDT, *B.* **62**, 1306) und beim Behandeln von Dihydro-α-camphylamin mit Methyljodid und Natronlauge (v. B., K., R., *B.* **62**, 1307). — Die durch Umsetzung des Bromids mit Silberoxyd erhaltene wäßrige Lösung der freien Base gibt beim Eindampfen auf dem Wasserbad und Destillieren des sirupösen Rückstands Dimethyl-dihydro-α-camphylamin und geringe Mengen 1.1.2-Trimethyl-5-vinyl-cyclopentan; fügt man vor der Destillation 3—4 Mol konz. Kalilauge zu, so bildet sich 1.1.2-Trimethyl-5-vinyl-cyclopentan in ca. 40%iger Ausbeute (v. B., H., *B.* **61**, 2279). — Bromid $C_{13}H_{28}N \cdot Br$. Etwas hygroskopische Blättchen (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei 277° (v. B., H.). Sehr leicht löslich in Alkohol. — Jodid $C_{13}H_{28}N \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 277—278° (v. B., K., R.). $[\alpha]_D^{20}$: +23,9° (Wasser; p = 2). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Chloroplatinat $2\,C_{13}H_{28}N \cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 244° (v. B., H.).

1.1.2-Trimethyl-5-[β-benzamino-äthyl]-cyclopentan, N-Benzoyl-dihydro-α-camphylamin $C_{17}H_{25}ON = (CH_3)_3C_5H_6 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dihydro-α-camphylamin und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (v. BRAUN, KRÖPER, REINHARDT, *B.* **62**, 1306). — Dickes Öl. $Kp_{0,2}$: 190°. $[\alpha]_D^{22}$: +26,4° (Alkohol; p = 12,5). — Gibt beim Erwärmen mit 1 Mol Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad und Destillieren des entstandenen Imidchlorids unter 100 mm Druck Dihydro-α-camphylchlorid (E II **5**, 30) und Benzonitril.

[1]) Optisch-aktive Form s. E I 123.

9. Amine $C_{12}H_{25}N$.

1[1]-Amino-1.1.2.2-tetramethyl-3-isopropyl-cyclopentan, 1.2.2-Trimethyl-1-aminomethyl-3-isopropyl-cyclopentan, Dimethylcampholylamin $C_{12}H_{25}N$ = $(CH_3)_2CH\cdot HC\cdot C(CH_3)_2$ / H_2C CH_2 $>C<$ CH_3 / $CH_2\cdot NH_2$. Rechtsdrehende Form. *B.* Bei der Einw. von Natrium und Alkohol auf Dimethylcampholsäureamid (E II 9, 22) oder besser auf Dimethylcampholsäurenitril (HALLER, RAMART, *C. r.* **178**, 684). — Sehr bewegliche Flüssigkeit. Kp_{20}: 123—124°. $[\alpha]_D^{25}$: +30,1° (unverdünnt). — Zieht an der Luft sehr rasch Kohlendioxyd an. — $C_{12}H_{25}N + HCl$. Nadeln. — $2C_{12}H_{25}N + H_2SO_4 + 2H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Wasser. — $2C_{12}H_{25}N + H_2PtCl_6$. Hellgelbes Pulver.

[BEHRLE]

2. Monoamine $C_nH_{2n-1}N$.

1. Amine C_5H_9N.

3-Methylamino-cyclopenten-(1), Methyl-Δ²-cyclopentenyl-amin $C_6H_{11}N$ = $HC:CH$ / $H_2C\cdot CH_2$ $>CH\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Neben geringeren Mengen Methyl-di-Δ²-cyclopentenyl-amin bei mehrtägigem Aufbewahren von 3-Chlor-cyclopenten-(1) mit Methylamin in Benzol und anschließendem Erwärmen auf 60° im Rohr (v. BRAUN, KÜHN, *B.* **60**, 2553, 2554). — Kp_{15}: 100°. — Hydrochlorid. F: 124°. Luftbeständig. — Pikrat. F: 136°.

3-Diäthylamino-cyclopenten-(1), Diäthyl-Δ²-cyclopentenyl-amin $C_9H_{17}N = C_5H_7\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 3-Chlor-cyclopenten-(1) und Diäthylamin in Benzol, zuletzt auf dem Wasserbad (v. BRAUN, KÜHN, *B.* **60**, 2553). — Flüssigkeit. Kp: 164—165°. — Liefert beim Behandeln mit Bromcyan in Äther Diäthylcyanamid. — Hydrochlorid. F: 127°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Hydrobromid $C_9H_{17}N + HBr$. F: 133°. — Pikrat. Citronengelb. F: 124°.

Methyl-di-Δ²-cyclopentenyl-amin $C_{11}H_{17}N = (C_5H_7)_2N\cdot CH_3$. *B.* s. o. bei Methyl-Δ²-cyclopentenyl-amin. — Kp_{15}: 123° (v. BRAUN, KÜHN, *B.* **60**, 2553). — Liefert beim Behandeln mit Bromcyan in Äther Methyl-Δ²-cyclopentenyl-cyanamid. — Hydrochlorid. Ölig. — Pikrat. F: 129°.

Methyl-Δ²-cyclopentenyl-cyanamid $C_7H_{10}N_2 = C_5H_7\cdot N(CH_3)\cdot CN$. *B.* Beim Behandeln von Methyl-di-Δ²-cyclopentenyl-amin mit Bromcyan in Äther (v. BRAUN, KÜHN, *B.* **60**, 2554). — Öl von cyanamidartigem Geruch. Kp_{12}: 110°.

Δ²-Cyclopentenyl-senföl $C_6H_7NS = C_5H_7\cdot N:CS$. *B.* Aus 3-Chlor-cyclopenten-(1) und Ammoniumrhodanid in Benzol oder Toluol auf dem Wasserbad (v. BRAUN, KÜHN, *B.* **60**, 2554). — Flüssigkeit. Kp_{14}: 80°.

2. Amine $C_6H_{11}N$.

1. ***3-Amino-cyclohexen-(1), Δ²-Cyclohexenylamin, Δ²-Tetrahydroanilin*** $C_6H_{11}N = H_2C<{CH=CH \atop CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot NH_2$. *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen von 1.2-Dibrom-cyclohexan mit 20%igem alkoholischem Ammoniak unter Druck auf 100—120°, neben 3-Äthoxy-cyclohexen-(1) (HOFMANN, DAMM, *Mitt. Kohlenforschungsinst. Breslau* **2**, 111; *C.* **1926** I, 2343). Aus 3-Brom-cyclohexen-(1) und Ammoniak in Benzol (H., D., *Mitt. Kohlenforschungsinst. Breslau* **2**, 130; *C.* **1926** I, 2343). — Stark lichtbrechende, unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 137—138°. Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. — Das Phosphat liefert bei der trockenen Destillation im Kohlendioxydstrom Cyclohexadien-(1.3). — Phosphat. Nadeln (aus Alkohol). F: 158° (Zers.).

3-Dimethylamino-cyclohexen-(1) $C_8H_{15}N = C_6H_9\cdot N(CH_3)_2$ (E I 124). *B.* Aus 3-Brom-cyclohexen-(1) und Dimethylamin in Benzol (HOFMANN, DAMM, *Mitt. Kohlenforschungsinst. Breslau* **2**, 131; *C.* **1926** I, 2343).

2. ***4-Amino-cyclohexen-(1), Δ³-Cyclohexenylamin, Δ³-Tetrahydroanilin*** $C_6H_{11}N = HC<{CH\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot NH_2$ (H 33). *B.* Entsteht neben anderen Produkten im Gemisch mit 2.6-Methylen-piperidin bei längerem Erwärmen von 3-Brom-cyclohexylamin mit Alkalilauge (v. BRAUN, HAENSEL, ZOBEL, *A.* **462**, 286, 298). — Gibt beim Behandeln mit Methyljodid und Alkali Trimethyl-Δ³-cyclohexenyl-ammoniumjodid, mit p-Toluolsulfochlorid und Alkali 4-p-Toluolsulfamino-cyclohexen-(1).

Trimethyl-Δ³-cyclohexenyl-ammoniumhydroxyd $C_9H_{19}ON = C_6H_9 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Jodid $C_9H_{18}N \cdot I$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. F: 241—242° (v. BRAUN, HAENSEL, ZOBEL, *A.* **462**, 298). Schwer löslich in Alkohol.

4-p-Toluolsulfamino-cyclohexen-(1) $C_{13}H_{17}O_2NS = C_6H_9 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* s. S. 33 im Artikel 4-Amino-cyclohexen-(1). — F: 75° (v. BRAUN, HAENSEL, ZOBEL, *A.* **462**, 300). Löslich in Alkalilaugen.

3. Amine $C_8H_{15}N$.

2-Dimethylaminomethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan, Dimethyl-[2.5-methylen-hexahydrobenzyl]-amin $C_{10}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch trockene Destillation von Trimethyl-[2.5-methylen-hexahydrobenzyl]-ammoniumhydroxyd (s. u.) (DIELS, ALDER, *A.* **470**, 78). — Leichtflüssiges Öl. Kp: 182°. — Pikrat $C_{10}H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 172°.

$H_2C—CH—CH \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$
$\quad | \quad CH_2 \quad |$
$H_2C—CH—CH_2$

Trimethyl-[2.5-methylen-hexahydrobenzyl]-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{23}ON = C_7H_{11} \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 2.5-Methylen-hexahydrobenzyljodid (E II 5, 48) mit Trimethylamin in Benzol auf 120° (DIELS, ALDER, *A.* **470**, 78). — Die aus dem Jodid und Silberoxyd in Wasser erhaltene Ammoniumbase gibt bei der trockenen Destillation Dimethyl-[2.5-methylen-hexahydrobenzyl]-amin. — Jodid $C_{11}H_{22}N \cdot I$. Nadeln (aus Alkohol). F: 266—267°.

4. Amine $C_9H_{17}N$.

1. *2-Amino-1-propenyl-cyclohexan, 2-Propenyl-cyclohexylamin* $C_9H_{17}N = H_2C{<}{CH_2 \cdot CH(NH_2) \atop CH_2 \text{———} CH_2}{>}CH \cdot CH{:}CH \cdot CH_3$.

cis-2-Dimethylamino-1-propenyl-cyclohexan $C_{11}H_{21}N = CH_3 \cdot CH : CH \cdot C_6H_{10} \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch trockene Destillation von cis-1.2-Dimethyl-oktahydroindol-hydroxymethylat (Syst. Nr. 3047) (FUJISE, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **9**, 97; *C.* **1928** II, 2359). — Kp: 211—213°. D_4^{25}: 0,8670. n_D^{25}: 1,4720. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in Äther cis-2-Dimethylamino-1-propyl-cyclohexan (S. 23). — Pikrat. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 146°.

Eine von v. BRAUN, BAYER, BLESSING (*B.* **57**, 400) auf gleiche Weise erhaltene, als 2-Dimethylamino-1-propenyl-cyclohexan $CH_3 \cdot CH : CH \cdot C_6H_{10} \cdot N(CH_3)_2$ oder 1-[β-Dimethylamino-propyl]-cyclohexen-(1) $(CH_3)_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot HC{<}{CH \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot CH_2}{>}CH_2$ angesehene Verbindung war vermutlich nicht einheitlich (vgl. FUJISE, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **9** [1928], 94).

Hydroxymethylat $C_{12}H_{25}ON = CH_3 \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_{10} \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Jodid $C_{12}H_{24}N \cdot I$. *B.* Aus cis-2-Dimethylamino-1-propenyl-cyclohexan und Methyljodid in Aceton (FUJISE, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **9**, 97; *C.* **1928** II, 2359). Krystalle (aus Aceton + Essigester). F: 212° (Zers.).

2. *2-Amino-1-allyl-cyclohexan, 2-Allyl-cyclohexylamin* $C_9H_{17}N = H_2C{<}{CH_2 \cdot CH(NH_2) \atop CH_2 \quad CH_2}{>}CH \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH_2$.

2-Dimethylamino-1-allyl-cyclohexan $C_{11}H_{21}N = CH_2{:}CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_{10} \cdot N(CH_3)_2$.

a) cis-Form. *B.* Durch trockene Destillation von cis-1.1-Dimethyl-dekahydrochinolinium-hydroxyd (Syst. Nr. 3047) unter gewöhnlichem Druck (FUJISE, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 8, 194; *C.* **1928** II, 993). — Kp: 213—214°. — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in Äther cis-2-Dimethylamino-1-propyl-cyclohexan (S. 23). Entfärbt Brom in Eisessig. — Pikrat $C_{11}H_{21}N + C_6H_3O_7N_3$. Würfel (aus verd. Alkohol). F: 135—138°.

b) trans-Form. *B.* Analog der cis-Form (FUJISE, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 8, 190; *C.* **1928** II, 993). — Kp: 206°. — Gibt bei der Hydrierung trans-2-Dimethylamino-1-propyl-cyclohexan. Entfärbt Brom in Eisessig. Reduziert Goldchlorwasserstoffsäure. — Pikrat $C_{11}H_{21}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 101—102°.

5. Amine $C_{10}H_{19}N$.

1. *1-Aminomethyl-4-isopropenyl-cyclohexan(?), 7-Amino-p-menthen-(8(9))(?), 4-Isopropenyl-hexahydrobenzylamin(?), Dihydroperillamin* $C_{10}H_{19}N = {CH_2 \atop CH_3}{>}C \cdot HC{<}{CH_2 \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot CH_2}{>}CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (?). *B.* Durch Reduktion des Nitrils der

rechtsdrehenden Perillasäure (E II **9**, 64) mit Natrium in siedendem Alkohol, neben anderen Produkten (WILJAMS, Ж. **61**, 1575, 1580; C. **1930** I, 2086). — Ziemlich dicke Flüssigkeit. Erstarrt nicht bis —20°. Kp_{12}: 99—101°. D_4^{20}: 0,8923. n_D^{20}: 1,4871. Mit Wasserdampf flüchtig. Die Lösung in konz. Schwefelsäure gibt bei Zusatz von Wasser eine rote Färbung, die allmählich über Violett in Braun übergeht. — Zieht Kohlendioxyd aus der Luft an unter Bildung eines krystallisierten Carbonats. Das Hydrochlorid liefert beim Behandeln mit Silbernitrat in Wasser und Erhitzen der Lösung bis zur Beendigung der Gasentwicklung 4-Isopropenyl-1-methylen-cyclohexan(?) (E II **5**, 91), 1-Isopropenyl-cycloheptanol-(4)(?) (E II **6**, 64), 1-Methyl-4-iso-propenyl-cyclohexanol-(1)(?) (E II **6**, 69) und 1-Oxymethyl-4-isopropenyl-cyclohexan (E II **6**, 72). — $C_{10}H_{19}N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Verkohlt bei 220° ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

2. ***2²-Amino-1.1.2-trimethyl-2-äthyl-cyclopenten-(4), β-[1.2.2-Trimethyl-Δ³-cyclopentenyl]-äthylamin, α-Epicamphylamin*** $C_{10}H_{19}N$ =
$HC \cdot C(CH_3)_2$ / $HC \quad CH_2$ $>C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. Linksdrehende Form, l-α-Epicamphylamin (sterisch dem d-Campher entsprechend). *B.* Durch Reduktion von l-α-Epicampholensäurenitril (E II **9**, 43) mit Natrium und Alkohol (PERKIN, TITLEY, *Soc.* **119**, 1096, 1105). — Öl von intensivem, an höhere aliphatische Amine erinnerndem Geruch. Kp_{100}: 127—128°. $[\alpha]_D$: +17,6° (Benzol; c = 6,5). — Zieht aus der Luft Kohlendioxyd an unter Bildung eines festen Carbonats. — Hydrochlorid. Hygroskopisch. Wird beim Aufbewahren allmählich braun. Sehr leicht löslich in Wasser.

3. ***5²-Amino-1.1.2-trimethyl-5-äthyl-cyclopenten-(2), β-[2.2.3-Trimethyl-Δ³-cyclopentenyl]-äthylamin, α-Camphylamin*** $C_{10}H_{19}N$ =
$HC \cdots CH_2$ / $CH_3 \cdot C \cdot C(CH_3)_2$ $>CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. Rechtsdrehende Form (H 40; E I 127). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1530,6 kcal/Mol (aus den Messungen von LEMOULT, *C. r.* **143**, 748; *A. ch.* [8] **10**, 413 neu berechnet) (SWIETOSLAWSKI, POPOW, *J. Chim. phys.* **22**, 397). Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *C. r.* **181**, 657. Verteilung zwischen Wasser und Xylol bei 25°: SMITH, *J. phys. Chem.* **25**, 225. — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-m-kresol $C_{10}H_{19}N + 2\,C_7H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 183° (DATTA, MISRA, BARDHAN, *Am. Soc.* **45**, 2432). Explodiert beim Eintragen in ein auf 391° erhitztes Röhrchen (D., M., B.).

α-Camphyl-dithiocarbamidsäure $C_{11}H_{19}NS_2 = C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot CS_2H$ (H 41). Das Natriumsalz setzt sich mit Chloressigsäureäthylester in siedendem Alkohol zu N-α-Camphyl-rhodanin $OC \quad N \cdot C_{10}H_{17}$ / $H_2C \cdot S \cdot CS$ (Syst. Nr. 4298) um (GENDELMAN, *M.* **43**, 541).

4. ***1-Amino-dekahydronaphthalin, 1-Amino-dekalin, Dekahydro-α-naphthylamin, α-Dekalylamin*** $C_{10}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel (vgl. H 42). α-Dekalylamin existiert in 4 stereoisomeren Formen, die sich aus der gegenseitigen Lage der beiden Ringe und der Lage der Aminogruppe zu den Ringen ergeben.

NH_2
$H_2C < CH_2 > CH \quad CH < CH_2$
$H_2C < CH_2 > CH < CH_2 > CH_2$

Die beiden cis-Formen (F: +8° und —2°) werden nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] von HÜCKEL, Mitarb. (*A.* **502** [1933], 110, 111) beschrieben. Zur konfigurativen Zuordnung und zur Unterscheidung der verschiedenen cis- und trans-Formen durch die Bezeichnung I und II vgl. H., Mitarb., *A.* **502**, 101; H., *A.* **533** [1938], 14; Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 6. Aufl., Bd. 1 [Leipzig 1949], S. 419. Vgl. a. die Angaben zur Konfiguration der entsprechenden α-Dekalole, E II **6**, 72. Entsprechend der Nomenklatur von SKITA (*A.* **427**, 267) bezeichnen HÜCKEL, Mitarb. (*A.* **502**, 101) cis-α-Dekalylamin I (F: +8°) als α-Dekalylamin-(1^c.9^c.10^c), cis-α-Dekalylamin II (F: —2°) als α-Dekalyl-amin-(1^t.9^c.10^c), trans-α-Dekalylamin I (F: —18°) als α-Dekalylamin-(1^c.9^c.10^t) und trans-α-Dekalylamin II (F: —1°), das dem H 42 beschriebenen Dekahydro-α-naphthylamin von LEROUX (*C. r.* **144**, 982; *A. ch.* [8] **21**, 530) entspricht, als α-Dekalylamin-(1^t.9^c.10^t).

a) ***trans-1-Amino-dekalin vom Schmelzpunkt —18°, trans-α-Dekalylamin I*** $C_{10}H_{19}N = C_{10}H_{17} \cdot NH_2$. *B.* Neben trans-α-Dekalylamin II bei der Hydrierung von trans-α-Dekalon-oxim (E II **7**, 85) in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig; man trennt die Isomeren durch fraktionierte Krystallisation der Benzoylderivate aus Äther oder Benzol, verseift das in Benzol leichter lösliche Benzoylderivat mit konz. Salzsäure im Rohr bei 160° und reinigt das Amin über das Hydrochlorid (HÜCKEL, *A.* **441**, 33; H., Mitarb., *A.* **502** [1933], 112, 113). — F: —18°; Kp_{11}: 99° (H., Mitarb.).

Acetylderivat $C_{12}H_{21}ON = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Krystalle (aus Aceton). F: 130° (HÜCKEL, Mitarb., *A.* **502** [1933], 113).

Benzoylderivat $C_{17}H_{23}ON = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Benzol oder Methanol). F: 112° (HÜCKEL, *A.* **441**, 34; H., Mitarb., *A.* **502** [1933], 113). Leicht löslich in Benzol und Äther.

b) ***trans-1-Amino-dekalin vom Schmelzpunkt —1°, trans-α-Dekalylamin II*** $C_{10}H_{19}N = C_{10}H_{17}\cdot NH_2$ (H 42 als Dekahydro-α-naphthylamin beschrieben). Zur Konfiguration vgl. HÜCKEL, *A.* **441**, 34; H., Mitarb., *A.* **502** [1933], 112. — *B.* s. S. 35 bei trans-α-Dekalylamin I. — F: —1° (H., Mitarb.).

Benzoylderivat $C_{17}H_{23}ON = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (H 42). F: 194° (HÜCKEL, *A.* **441**, 34; H., Mitarb., *A.* **502** [1933], 113). Schwer löslich in Benzol und Äther.

5. ***2-Amino-dekahydronaphthalin, 2-Amino-dekalin, Dekahydro-β-naphthylamin, β-Dekalylamin*** $C_{10}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel (vgl. H 42). β-Dekalylamin existiert analog α-Dekalylamin (S. 35) in 4 inaktiven stereoisomeren Formen (s. u.). Das H 42 beschriebene Präparat von LEROUX (*C. r.* **141**, 47; *A. ch.* [8] **21**, 533) entspricht dem trans-β-Dekalylamin II (s. u.). Über die konfigurative Zuordnung und die Unterscheidung der verschiedenen cis- und trans-Formen durch die Bezeichnung I und II vgl. HÜCKEL, *A.* **533** [1938], 14. Mit Bezug auf die angenommene Konfiguration der β-Dekalole (E II **6**, 73) würden folgende Bezeichnungen einander entsprechen: cis-β-Dekalylamin I (F: +15°) = β-Dekalylamin-($2^c.9^c.10^c$), cis-β-Dekalylamin II (F: ca. +20°) = β-Dekalylamin-($2^t.9^c.10^c$), trans-β-Dekalylamin I (F: —47°) = β-Dekalylamin-($2^c.9^c.10^t$) und trans-β-Dekalylamin II (F: +15°) = β-Dekalylamin-($2^t.9^c.10^t$). cis-β-Dekalylamin I und trans-β-Dekalylamin II wurden nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] von HÜCKEL (*B.* **70** [1937], 2481; **74** [1941], 61) in die optisch-aktiven Komponenten gespalten.

$$H_2C\!-\!CH_2\!-\!CH\!-\!CH_2\!-\!CH\cdot NH_2$$
$$H_2C\!-\!CH_2\!-\!CH\!-\!CH_2\!-\!CH_2$$

a) ***cis-2-Amino-dekalin vom Schmelzpunkt +15°, cis-β-Dekalylamin I*** $C_{10}H_{19}N = C_{10}H_{17}\cdot NH_2$. *B.* Neben geringeren Mengen cis-β-Dekalylamin II bei der Reduktion von cis-β-Dekalon-oxim (E II **7**, 86) mit Natrium und absol. Alkohol; Trennung der Isomeren durch fraktionierte Krystallisation der Benzoylderivate aus Äther (HÜCKEL, *A.* **441**, 17; **451**, 127; **533** [1938], 17, 20). Neben überwiegenden Mengen cis-β-Dekalol I und cis-β-Dekalon bei der Hydrierung von cis-β-Dekalon-oxim in Gegenwart von kolloidem Platin in Essigsäure + Salzsäure unter 2—3 Atm. Druck (H., *A.* **441**, 17). — F: 15° (H., KÜHN, *B.* **70** [1937], 2481). — Hydrochlorid. Zersetzt sich bei 270° (H., *A.* **533**, 27). — Benzoat $C_{10}H_{19}N + C_7H_6O_2$. Krystalle (aus Aceton). F: 218° (H., *A.* **451**, 128).

Acetylderivat $C_{12}H_{21}ON = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Krystalle (aus Aceton). F: 154—155° (HÜCKEL, *A.* **441**, 17).

Benzoylderivat $C_{17}H_{23}ON = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Schuppen (aus Alkohol). F: 202° (HÜCKEL, *A.* **451**, 128). Schwer löslich in Alkohol und Äther.

b) ***cis-2-Amino-dekalin vom Schmelzpunkt 20°, cis-β-Dekalylamin II*** $C_{10}H_{19}N = C_{10}H_{17}\cdot NH_2$. *B.* s. o. bei cis-β-Dekalylamin I. Reinigung durch Umkrystallisieren des Hydrochlorids aus 20%iger Salzsäure (HÜCKEL, *A.* **533** [1938], 20). — F: ca. 20° (H., *A.* **533**, 17). — Hydrochlorid. Zersetzt sich bei 255—260° (H., *A.* **533**, 27).

Acetylderivat $C_{12}H_{21}ON = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. F: 88° (HÜCKEL, *A.* **533** [1938], 20).

Benzoylderivat $C_{17}H_{23}ON = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Aceton). F: 128° (HÜCKEL, *A.* **451**, 128; **533** [1938], 20). Leicht löslich in Äther.

c) ***trans-2-Amino-dekalin vom Schmelzpunkt —47°, trans-β-Dekalylamin I*** $C_{10}H_{19}N = C_{10}H_{17}\cdot NH_2$. *B.* Durch Hydrierung von trans-β-Dekalon-oxim (E II **7**, 87) in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig, neben wenig trans-β-Dekalylamin II; Trennung und Reinigung der Isomeren über die Benzoylderivate (HÜCKEL, *A.* **451**, 129, 130; vgl. H., *A.* **441**, 21; **533** [1938], 15). — Riecht weniger scharf und weniger unangenehm als trans-β-Dekalylamin II; F: —47°; Kp_{746}: 222° (H., *A.* **451**, 130). — Hydrochlorid. Zersetzt sich bei 238° (H., *A.* **533**, 27). — Benzoat $C_{10}H_{19}N + C_7H_6O_2$. F: 217° (H., *A.* **451**, 130, 131).

Acetylderivat $C_{12}H_{21}ON = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 130° (HÜCKEL, *A.* **441**, 21; **451**, 130).

Benzoylderivat $C_{17}H_{23}ON = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 177° (HÜCKEL, *A.* **451**, 129). Sehr schwer löslich in Alkohol.

d) ***trans-2-Amino-dekalin vom Schmelzpunkt 15°, trans-β-Dekalylamin II*** $C_{10}H_{19}N = C_{10}H_{17}\cdot NH_2$ (H 42 als Dekahydro-β-naphthylamin beschrieben). Zur Konfiguration vgl. HÜCKEL, *A.* **451**, 129; **533** [1938], 15. — Das von LEROUX (*C. r.* **141**, 47; *A. ch.*

[8] **21**, 533) verwendete Ausgangsmaterial war trans-β-Dekalon-oxim (E II **7**, 87); als Nebenprodukt entsteht trans-β-Dekalylamin I (H., *A*. **451**, 128, 129; **533**, 26). Reinigung über das Formylderivat (H., *B*. **74** [1941], 60). — Riecht unangenehm (H., *A*. **451**, 130). F: 15° (H., *A*. **533**, 15, 26; *B*. **74**, 60). — Das Hydrochlorid zersetzt sich bei 245—250° (H., *A*. **533**, 27).

Formylderivat $C_{11}H_{19}ON = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CHO$. Krystalle (aus Petroläther). F: 84° (Hückel, *B*. **74** [1941], 60).

Acetylderivat $C_{12}H_{21}ON = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (vgl. H 42). F: 163° (Hückel, *A*. **451**, 129; **533**, 26; vgl. a. H., *B*. **74** [1941], 61).

Benzoylderivat $C_{17}H_{23}ON = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. F: 176—177° (Hückel, *A*. **533** [1938], 15).

6. ***9-Amino-dekahydronaphthalin, 9-Amino-dekalin, Dekalyl-(9)-amin*** $C_{10}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel. trans-Form[1]). Zur Konfiguration vgl. Hückel, Blohm, *A*. **502** [1933], 116. — *B*. Durch Reduktion von 9-Nitro-dekalin (Gemisch von cis- und trans-Form; E II **5**, 60) mit Zinkstaub in warmem Eisessig; Abscheidung als schwer lösliches Hydrochlorid (Nametkin, Madajewa-Ssytschewa, *B*. **59**, 373; Ж. **57**, 386; vgl. H., B., *A*. **502**, 116). Durch Reduktion von reinem 9-Nitro-trans-dekalin mit amalgamiertem Aluminium und feuchtem Äther unter Eiskühlung (H., B., *A*. **502**, 125). — F: —25°; Kp_{757}: 222,6° (korr.); Kp_{13}: 90° (H., B., *A*. **502**, 125). Kp_{15}: 98°; D_4^{20}: 0,9435; n_D^{20}: 1,4932 (Nam., M.-Ss.). — Zieht kaum Kohlendioxyd an (H., B.). Bei 3-stdg. Erwärmen mit Natriumnitrit und verd. Essigsäure auf dem Wasserbad entstehen Δ^9-Oktalin (E II **5**, 92) und $\Delta^{1(9)}$-Oktalin (E II **5**, 93) im Verhältnis 9:1 neben geringen Mengen trans-Dekalol-(9) (F: 54°) (H., B., *A*. **502**, 133; H., Naab, *A*. **502**, 140; vgl. H., Kumetat, Preuss, *A*. **517** [1935], 234; H., *A*. **533** [1938], 20). Nametkin, Madajewa-Ssytschewa (*B*. **59**, 373; Ж. **57**, 388) und Nam., Glagolewa (*B*. **62**, 1572; Ж. **61**, 538) erhielten bei 24-stdg. Kochen des Hydrochlorids mit Kaliumnitrit in Wasser das oben erwähnte Oktalingemisch und sehr geringe Mengen cis-Dekalol-(9) (E II **6**, 75) (vgl. a. H., B.; H., Naab). — Hydrochlorid $C_{10}H_{19}N + HCl$. Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser (Nam., M.-Ss.; Nam., Gl.; H., B., *A*. **502**, 115). — Formiat $C_{10}H_{19}N + CH_2O_2$. Krystalle (aus Essigester). F: 172° (Zers.) (H., B., *A*. **502**, 125).

$$H_2C\overset{CH_2}{\diagup}\!\!\overset{NH_2}{C}\!\!\overset{CH_2}{\diagdown}CH_2 \qquad H_2C\underset{CH_2}{\diagdown}\underset{H}{C}\underset{CH_2}{\diagup}CH_2$$

trans-9-Acetamino-dekalin $C_{12}H_{21}ON = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. F: 183° (Hückel, Blohm, *A*. **502** [1933], 125).

trans-9-Benzamino-dekalin $C_{17}H_{23}ON = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 148—149° (Nametkin, Madajewa-Ssytschewa, *B*. **59**, 373; Ж. **57**, 387; Hückel, Blohm, *A*. **502** [1933], 125).

7. ***2-Amino-3.7.7-trimethyl-bicyclo-[0.1.4]-heptan, 2-Amino-caran, Carylamin*** $C_{10}H_{19}N = \begin{matrix} CH_3\cdot HC\cdot CH(NH_2)\cdot CH \\ H_2C—CH_2—CH \end{matrix}\!\!>C(CH_3)_2$. Rechtsdrehende Form (H 42). Kp_{15}: 86—89° (Menon, Simonsen, *J. indian Inst. Sci.* [A] **10**, 3; *C*. **1927** II, 1473). $[\alpha]_D^{21}$: +72,3° (Alkohol; c = 3). — Liefert beim Behandeln mit Bariumnitrit und Schwefelsäure bei 5—10° linksdrehendes Carol (E II **6**, 75).

8. ***3-Amino-2.6.6-trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptan, 3-Amino-pinan, Dihydropinylamin, Pinocamphylamin*** $C_{10}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel (vgl. H 43). Die im folgenden beschriebenen Präparate sind wahrscheinlich Gemische von Stereoisomeren (vgl. Ruzicka, Trebler, *Helv*. **3**, 757 Anm. 2; R., Pontalti, *Helv*. **7**, 490).

$$\begin{matrix} H_2N\cdot HC & — & CH(CH_3)\cdot CH \\ | & H_2C & | \\ H_2C & CH & — C(CH_3)_2 \end{matrix}$$

a) ***Inaktives Pinocamphylamin aus dl-Pinocamphonoxim, Pinocamphylamin von Wallach*** $C_{10}H_{19}N = (CH_3)_3C_7H_8\cdot NH_2$ (H 43). Darstellung durch Reduktion von inaktivem Pinocamphonoxim mit Natrium und Alkohol: Ruzicka, Pontalti, *Helv*. **7**, 492. — Kp_{12}: ca. 90°.

Inaktives Trimethyl-pinocamphyl-ammoniumjodid vom Schmelzpunkt 231° $C_{13}H_{26}NI = (CH_3)_3C_7H_8\cdot N(CH_3)_3\cdot I$. *B*. Durch Kochen des Pinocamphylamins von Wallach mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung (Ruzicka, Pontalti, *Helv*. **7**, 493). — Blättchen (aus Chloroform + Äther). F: 231°. — Gibt beim Umsetzen mit Silberoxyd, Filtrieren, Eindampfen des Filtrats und Erhitzen des glasigen Rückstands im Hochvakuum auf 150—200°

---

[1]) Die cis-Form wird nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] von Hückel, Blohm (*A*. **502**, 126) beschrieben; sie zeigt F: —13°; Kp_{757}: 227,6°; Kp_{18}: 111° und gibt ein in Wasser leicht lösliches Hydrochlorid und ein Formiat vom Schmelzpunkt 165° bis 166° (Zers.).

ein Gemisch von dl-α- und dl-δ-Pinen und ein Dimethylpinocamphylamin, das mit Methyljodid das Ausgangsmaterial (F: 231°) regeneriert.

b) ***Inaktives Pinocamphylamin aus inaktivem Pinylamin, Pinocamphylamin von Ruzicka, Trebler*** $C_{10}H_{19}N = (CH_3)_3C_7H_8\cdot NH_2$. *B.* Durch Hydrierung von Pinylamin (S. 43) in Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol (RUZICKA, TREBLER, *Helv.* **3**, 759). — Dünnflüssiges Öl. Kp_{12}: ca. 90°. — Hydrochlorid. Pulver. Verfärbt sich bei ca. 300°; F: ca. 340° (Zers.). — Pikrat. F: 217°.

Inaktives Trimethyl-pinocamphyl-ammoniumjodid vom Schmelzpunkt 255° $C_{13}H_{26}NI = (CH_3)_3C_7H_8\cdot N(CH_3)_3\cdot I$. *B.* Durch Kochen des Pinocamphylamins von RUZICKA, TREBLER mit Methyljodid und Natriumäthylat-Lösung (RUZICKA, TREBLER, *Helv.* **3**, 760). — Schuppen (aus Chloroform und Äther). F: 255°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, sehr schwer in Essigester, praktisch unlöslich in Äther und Petroläther. — Gibt beim Umsetzen mit Silberoxyd, Eindampfen des Filtrats und Erhitzen des Rückstands im Hochvakuum ein Gemisch von dl-α- und δ-Pinen und eine Base, die sich mit Methyljodid zu einem isomeren Jodmethylat $C_{13}H_{26}N\cdot I$ (Krystalle aus Chloroform und Äther; F: 300—301°) vereinigt (R., T.; vgl. auch R., PONTALTI, *Helv.* **7**, 490).

Acetylderivat des Pinocamphylamins von Ruzicka, Trebler $C_{12}H_{21}ON = (CH_3)_3C_7H_8\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Krystalle (aus Petroläther). F: 112° (RUZICKA, TREBLER, *Helv.* **3**, 760).

Harnstoffderivat des Pinocamphylamins von Ruzicka, Trebler $C_{11}H_{20}ON_2 = (CH_3)_3C_7H_8\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des Amins und wäßr. Kaliumcyanat-Lösung (RUZICKA, TREBLER, *Helv.* **3**, 760). — Krystalle (aus Essigester). F: 170°.

c) ***Derivat eines optisch-aktiven Pinocamphylamins*** $C_{10}H_{19}N = (CH_3)_3C_7H_8\cdot NH_2$.

Optisch-aktives Trimethyl-pinocamphyl-ammoniumjodid vom Schmelzpunkt 237° $C_{13}H_{26}NI = (CH_3)_3C_7H_8\cdot N(CH_3)_3\cdot I$. *B.* Durch Reduktion von [l-Pinocamphon]-oxim (E II **7**, 89) mit Natrium und absol. Alkohol auf dem Wasserbad und Umsetzung des entstandenen optisch-aktiven Pinocamphylamins mit Methyljodid und Natriumäthylat-Lösung (RUZICKA, PONTALTI, *Helv.* **7**, 494). — Blättchen (aus Chloroform + Äther). F: 237°. — Bei der thermischen Zersetzung der durch Umsetzung mit Silberoxyd hergestellten freien Base erhält man ein rechtsdrehendes Gemisch von α- und δ-Pinen und ein Dimethylpinocamphylamin, das sich mit Methyljodid zu einem bei 234° schmelzenden Jodmethylat vereinigt.

9. ***4-Amino-2.6.6-trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptan, 4-Amino-pinan, Verbanylamin*** $C_{10}H_{19}N$, Formel I. Rechtsdrehende Form, d-Verbanylamin. *B.* Aus [d-Verbanon]-oxim (E II **7**, 90) durch Hydrierung in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig oder durch Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol (WIENHAUS, SCHUMM, *A.* **439**, 38, 39). In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Einw. von 3 Mol Wasserstoff auf [d-Verbenon]-oxim (E II **7**, 132) in Gegenwart von Palladiumkohle in Methanol (W., SCH., *A.* **439**, 33). — Flüssigkeit. Kp_{750}: 211°; Kp_{20}: 113—114°; Kp_{15}: 108—109°. D_4^{20}: 0,9184. n_D^{20}: 1,4813. $[\alpha]_D$: +10,74° (unverdünnt). — Zieht aus der Luft Kohlendioxyd an. — Hydrochlorid. Nadeln. Zersetzt sich bei 245—250°. — Nitrat. Prismen. Zersetzt sich bei 200° und verkohlt bei 220°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Oxalat. Nadeln (aus Wasser). F: 131° bei langsamem Erhitzen.

```
                                                          CH2·NH2
I.    H2C—CH(CH3)—CH          II.  H2C—CH—CH           III.  H2C—C(CH3)—CH·NH2
       |   H2C ---  |               |H2C --- |                |   C(CH3)2   |
H2N·HC———CH    C(CH3)2              H2C—CH—C(CH3)2            H2C—CH————————CH2
```

10. ***2^1-Amino-2.6.6-trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptan, ω-Amino-pinan*** $C_{10}H_{19}N$, Formel II. Optisch-aktive Form. Ist vielleicht ein Gemisch von Isomeren (ISHIKAWA, *Ar. Pth.* **126** [1927], 42). — *B.* Durch Hydrierung von ω-Amino-pinen bei Gegenwart von Platinmohr in Eisessig (I.). — Ölige Flüssigkeit. Kp_{11}: 84—87°. $D_4^{18,5}$: 0,9327. $n_D^{13,5}$: 1,4913. In 100 cm³ Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur 0,15 cm³ ω-Amino-pinan. — Pharmakologisches Verhalten: I.; vgl. E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1394. — Hydrochlorid. $[\alpha]_D^{18}$: —33,4° (Wasser; c = 11). — Oxalat. Krystalle.

11. ***2-Amino-1.7.7-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan, 2-Amino-camphan, Bornylamin und Neobornylamin (Isobornylamin)*** $C_{10}H_{19}N$, Formel III. In Bornylamin und Borneol einerseits und in Neobornylamin und Isoborneol andererseits nehmen die Gruppen OH und NH_2 die gleiche räumliche Lage ein (ALDER, STEIN, *A.* **525** [1936], 222).

Hiernach entspricht d-Bornylamin dem d-Borneol, das von l-Campher abstammende l-Bornylamin (E I 129) dem l-Borneol, das linksdrehende Neobornylamin („d"-Neobornylamin) dem sterisch zu d-Campher gehörenden l-Isoborneol.

a) ***Rechtsdrehendes Bornylamin, d-Bornylamin, (+)-Bornylamin***[1] $C_{10}H_{19}N = (CH_3)_3C_7H_8 \cdot NH_2$ (H 45; E I 128). *B.* Bei der Reduktion von [d-Campher]-oxim mit Natrium und Isoamylalkohol (H 45) erhält man überwiegend d-Bornylamin (KOMATSU, YAMAGUCHI, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* **6** [1922/23], 62, 63; GOODSON, *Soc.* **1927**, 930). Entsteht neben überwiegenden Mengen linksdrehendem Neobornylamin bei der Reduktion von 2-Nitroso-hydroxylamino-2-cyan-campher (Syst. Nr. 2221) mit amalgamiertem Aluminium in neutraler wäßriger Lösung (PASSERINI, BRUSCOLI, *G.* **57**, 605). Trennung von linksdrehendem Neobornylamin kann durch fraktionierte Krystallisation der d-Camphersulfonate aus Aceton und Wasser oder Alkohol erfolgen (K., Y.). — Aus der wäßr. Lösung des Hydrochlorids durch Natronlauge gefälltes d-Bornylamin enthält $2\,H_2O$ (G., *Soc.* **1927**, 1998). Verteilung zwischen Wasser und Xylol bei 25°: SMITH, *J. phys. Chem.* **25**, 224. — Gibt beim Leiten über Thoriumoxyd bei 400° einen als Camphen bezeichneten flüssigen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ und andere Produkte (K., Y.). — Pharmakologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1395. — Hydrochlorid $C_{10}H_{19}N + HCl$. $[\alpha]_D^{18}$: +24,7° (absol. Alkohol; c = 1,6) (K., Y.); $[\alpha]_D^{20}$: +23,3° (absol. Alkohol; c = 4) (G., *Soc.* **1927**, 931). — Salz einer d-Camphersulfonsäure $C_{10}H_{19}N + C_{10}H_{16}O_4S$. Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). $[\alpha]_D^{18}$: +25,5° (Wasser; c = 1,5), +37,5° (absol. Alkohol; c = 21) (K., Y.).

Dimethyl-d-bornyl-amin $C_{12}H_{23}N = C_{10}H_{17} \cdot N(CH_3)_2$ (H 46). Sterische Einheitlichkeit fraglich. — *B.* Durch Erhitzen von d-Bornylamin-hydrochlorid mit 35%iger Formaldehyd-Lösung auf ca. 130° unter Druck (RUZICKA, *Helv.* **3**, 750).

Trimethyl-d-bornyl-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{27}ON = C_{10}H_{17} \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ (H 46). Sterische Einheitlichkeit fraglich. — *B.* Das Jodid entsteht aus Dimethyl-d-bornylamin und Methyljodid (RUZICKA, *Helv.* **3**, 750). — Die freie Ammoniumbase liefert beim Erhitzen unter 0,1 mm Druck auf ca. 200° Bornylen und eine Base, die sich mit Methyljodid zu einer Verbindung $C_{13}H_{26}NI$ vom Schmelzpunkt 278—279° (Zers.) vereinigt. — Jodid. Blättchen (aus Wasser). F: 245° (unkorr.; Zers.).

Benzophenon-d-bornylimid $C_{23}H_{27}N = C_{10}H_{17} \cdot N : C(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Benzophenon mit d-Bornylamin[2] und einigen Tropfen verd. Bromwasserstoffsäure (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 219, 220). — Tafeln (aus Methanol). F: 170°. Kp_{14}: 215—218°. $[\alpha]$: +7,6° (Chloroform; c = 3,4).

Diphenylindon-d-bornylimid $C_{31}H_{31}N = C_{10}H_{17} \cdot N : C\!<\!\substack{C(C_6H_5)\\ C_6H_4}\!\!>\!C \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diphenylindon und d-Bornylamin in Gegenwart von einigen Tropfen verd. Bromwasserstoffsäure bei 120—160° (MEISENHEIMER, THEILACKER, *A.* **469**, 27; vgl. SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 128, 222). — Gelbe Tafeln (aus Propylalkohol). F: 126° (M., TH.). $[\alpha]_D^{15}$: +243° (Anfangswert) → +232° (Endwert nach einigen Stunden; Chloroform; c = 2,5) (M., TH.). Färbt konz. Schwefelsäure blaurot (SCH., B.).

α-Brom-propionsäure-d-bornylamid $C_{13}H_{22}ONBr = C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzung von d-Bornylaminhydrochlorid mit α-Brom-propionylbromid und Natronlauge in kaltem Chloroform unter gelegentlichem Zusatz von Sodalösung (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* **119**, 1822). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 144°. $[\alpha]_D^{15}$: —29,5° (Alkohol; c = 1). Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton, unlöslich in Petroläther und in kaltem Wasser.

Phenylchloressigsäure-d-bornylamid $C_{18}H_{24}ONCl = C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot CO \cdot CHCl \cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht in zwei diastereoisomeren Formen aus d-Bornylamin und dl-Phenylchloracetylchlorid bei Gegenwart von Natronlauge und Sodalösung in Chloroform (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* **119**, 1823).

[1]) Die in der Literatur übliche Bezeichnung als d(+)-Bornylamin kann nicht ohne Vorbehalt übernommen werden. Sie soll die sterische Beziehung zu rechtsdrehendem Campher ausdrücken, dem willkürlich die Bezeichnung als d(+)-Campher und eine Raumformel mit vor der Projektionsebene liegender Brücke zugeschrieben wird (vgl. z. B. HÜCKEL, *J. pr.* [2] **157** [1941], 225). Die Bezeichnung d(+) kann jedoch leicht als eine Bezugnahme auf das stereochemische System der Zucker mißverstanden werden, zu dem eine genetische Beziehung erst kürzlich (FREDGA, *Acta Chem. Scand.* **1** [1947], 371) hergestellt ist. Ob damit nunmehr ein einheitliches Notationssystem für beide Gebiete erreichbar ist, bleibt indessen noch eine offene Frage (vgl. z. B. die Bemerkungen von WOLFROM, LEMIEUX, OLIN, *Am. Soc.* **71** [1949], 2871 zur Konfiguration der Äpfelsäure).

[2]) Über das bei diesem Versuch verwendete Präparat (F: 146°; $[\alpha]_D$: +6,6° in Chloroform) vgl. MEISENHEIMER, THEILACKER, *A.* **469**, 27.

a) Höherschmelzende Form. Krystalle (aus Alkohol). F: 193°; $[\alpha]_D^{15}$: —57,0° (Alkohol; c = 1) (SH., C.).

b) Niedrigerschmelzende Form. Krystalle (aus Alkohol). F: 135°; $[\alpha]_D^{16}$: + 2° (Alkohol; c = 1) (SH., C.).

Beide Formen werden durch Säuren nicht hydrolysiert (SH., C.).

4-[d-Bornyl]-semicarbazid $C_{11}H_{21}ON_3 = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Aceton-[(d-bornyl)-semicarbazon] mit 10%iger Salzsäure auf dem Wasserbad (GOODSON, *Soc.* **1927**, 1998). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 75°. $[\alpha]_D^{20}$: + 17,0° (absol. Alkohol; c = 5). — Zersetzt sich beim Aufbewahren allmählich. — Hydrochlorid $C_{11}H_{21}ON_3 + HCl + 2H_2O$. Krystalle (aus Alkohol). Das wasserfreie Salz schmilzt bei 190—198° (korr.) und zeigt $[\alpha]_D^{20}$: + 2,6° (absol. Alkohol; c = 5).

Aceton-[(d-bornyl)-semicarbazon] $C_{14}H_{25}ON_3 = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Acetonsemicarbazon auf wasserfreies d-Bornylamin bei 175° (GOODSON, *Soc.* **1927**, 1998). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 141—148° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$: + 25,5° (absol. Alkohol; c = 2). — Liefert beim Erwärmen mit 10%iger Salzsäure auf dem Wasserbad 4-[d-Bornyl]-semicarbazid und sehr geringe Mengen N.N'-Di-[d-bornyl]-harnstoff.

[d-Bornyl]-semicarbazon des inaktiven 1-Methyl-cyclohexanons-(3) $C_{18}H_{31}ON_3 = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C_6H_9\cdot CH_3$. *B.* Aus inaktivem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) und 4-[d-Bornyl]-semicarbazid (GOODSON, *Soc.* **1927**, 1999). — Schmilzt bei 172—177° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$: +27,4° (absol. Alkohol; c = 5). — Beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder Ligroin erfolgt keine Spaltung in die Komponenten.

[d-Bornyl]-semicarbazon des rechtsdrehenden 1-Methyl-cyclohexanons-(3) $C_{18}H_{31}ON_3 = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C_6H_9\cdot CH_3$. Schmilzt bei 173—179° (korr.) (GOODSON, *Soc.* **1927**, 1999). $[\alpha]_D^{20}$: + 7,4° (absol. Alkohol; c = 5).

[d-Bornyl]-semicarbazon des 1-Methyl-cyclohexanons-(4) $C_{18}H_{31}ON_3 = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C_6H_9\cdot CH_3$. Tafeln. Erweicht bei 145°; F: 154° (korr.) (GOODSON, *Soc.* **1927**, 1999). $[\alpha]_D^{20}$: + 27,2° (absol. Alkohol; c = 5).

[d-Bornyl]-semicarbazon des Isopulegons $C_{21}H_{35}ON_3 = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C_6H_8(CH_3)\cdot C(CH_3){:}CH_2$. Ein aus Isopulegon ($\alpha_D$: —6°; vgl. indessen E II 7, 81) hergestelltes Präparat bildete Tafeln vom Schmelzpunkt 224—226° (korr.) und zeigte $[\alpha]_D^{20}$: + 9,2° (Chloroform; c = 5) (GOODSON, *Soc.* **1927**, 1998).

b) ***Linksdrehendes Neobornylamin, (—)-Neobornylamin, „d"-Neobornylamin***[1] ***(l-Isobornylamin)*** $C_{10}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel (H 50; E I 129). *B.* Bildung neben d-Bornylamin s. bei diesem, S. 39. Praktisch reines linksdrehendes Neobornylamin entsteht bei der Hydrierung von [d-Campher]-oxim in Gegenwart von kolloidem Platin oder Platinoxyd in Eisessig bei 50° und 2 Atm. Druck (ALDER, STEIN, *A.* **525** [1936], 222). — Hydrochlorid. $[\alpha]_D^{20}$: —49,4° (absol. Alkohol; c = 4) (GOODSON, *Soc.* **1927**, 931).

```
H2C—C(CH3)—CH·NH2
 |    C(CH3)2  |
H2C—CH———CH2
```

4-[„d"-Neobornyl]-semicarbazid $C_{11}H_{21}ON_3 = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Durch Hydrolyse von Aceton-[(„d"-neobornyl)-semicarbazon] mit verd. Salzsäure (GOODSON, *Soc.* **1927**, 1999). — $C_{11}H_{21}ON_3 + HCl + H_2O$. Krystalle. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 198—202° (korr.) und zeigt $[\alpha]_D^{20}$: —50,8° (absol. Alkohol; c = 5).

Aceton-[(„d"-neobornyl)-semicarbazon] $C_{14}H_{25}ON_3 = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Acetonsemicarbazon auf wasserfreies Neobornylamin bei 190° (GOODSON, *Soc.* **1927**, 1999). — Nadeln (aus Alkohol). F: 175—179° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$: —92,1° (absol. Alkohol; c = 2).

[„d"-Neobornyl]-semicarbazon des inaktiven 1-Methyl-cyclohexanons-(3) $C_{18}H_{31}ON_3 = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C_6H_9\cdot CH_3$. Krystalle. F: 157—161° (korr.) (GOODSON, *Soc.* **1927**, 1999). $[\alpha]_D^{20}$: —91,2° (absol. Alkohol; c = 5). — Krystallisation aus Alkohol oder Ligroin bewirkt keine Spaltung in die Komponenten.

[„d"-Neobornyl]-semicarbazon des 1-Methyl-cyclohexanons-(4) $C_{18}H_{31}ON_3 = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C_6H_9\cdot CH_3$. Nadeln. F: 151—155° (korr.) (GOODSON, *Soc.* **1927**, 1999). $[\alpha]_D^{20}$: —91,3° (absol. Alkohol; c = 3).

12. ***3-Amino-1.7.7-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan, 3-Amino-camphan, Epibornylamin*** $C_{10}H_{19}N$, Formel I. *B.* Durch Reduktion von 6-Chlor-epicampher-oxim (E II 7, 105) mit Natrium und Alkohol (MURAYAMA, ARIHARA, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**,

[1]) Vgl. S. 39 Anm. 1.

Nr. 543, S. 60; *C.* **1927** II, 927). — $C_{10}H_{19}N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Schmilzt oberhalb 350°. — $C_{10}H_{19}N + HAuCl_4$. Prismen. F: 225—226°. — $2\,C_{10}H_{19}N + H_2PtCl_6$. Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 286°.

```
H2C—C(CH3)—CH2        H2C—CH    C(CH3)·NH2    H2C—CH—CH·NH2              NH2
|   C(CH3)2  |            |   C(CH3)2|         HC  CH2 CH2            HC———C———CH
H2C—CH————CH·NH2      H2C—CH————CH2            HC—CH—CH2              |  C(CH3)2  |
                                                                      H2C   CH———CH2
     I.                     II.                    III.                    IV.
```

13. ***2-Amino-2.7.7-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan, tert. Amino-isobornylan*** $C_{10}H_{19}N$, Formel II (E I 130). Das Hydrochlorid liefert beim Kochen mit Kaliumnitrit-Lösung einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ (Gemisch von β- und γ-Fenchen?), der in Gegenwart von Nickel bei 160—165° zu β-Fenchan(?) (E II 5, 68) hydriert wird, und geringe Mengen tert.-Isobornylol (E II 6, 93) (Nametkin, *A.* **440**, 68; N., Sseliwanowa, *Ж.* **57**, 70). — Sulfat. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

6. Amine $C_{17}H_{33}N$.

12-Amino-1-[Δ^2-cyclopentenyl]-dodecan, Homohydnocarpylamin $C_{17}H_{33}N$ = $\begin{matrix}HC:CH\\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot[CH_2]_{12}\cdot NH_2$. Optisch-aktive Form. *B.* Beim Erhitzen von Homohydnocarpyl-carbamidsäureäthylester (s. u.) mit 35%iger Salzsäure im Rohr auf 100° (Naegeli, Stefanovitsch, *Helv.* **11**, 648). Bei der Destillation von N.N'-Di-homohydnocarpylharnstoff mit Calciumhydroxyd (N., St.). — Hydrochlorid $C_{17}H_{33}N + HCl$. Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 160°. $[\alpha]_D^{22}$: +54,9° (absol. Alkohol; c = 3,5). Löslich in Wasser und Alkohol. Wird beim Eindampfen einer wäßrigen oder salzsauren Lösung leicht zersetzt. — Chloroplatinat $2C_{17}H_{33}N + H_2PtCl_6$. Ziegelrot, mikrokrystallinisch. Schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser. — Pikrat $C_{17}H_{33}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: 112°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther, unlöslich in Wasser.

Homohydnocarpyl-carbamidsäureäthylester $C_{20}H_{37}O_2N = C_5H_7\cdot[CH_2]_{12}\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Chaulmoograsäureazid (E II 9, 60) mit absol. Alkohol (Naegeli, Stefanovitsch, *Helv.* **11**, 647). — Mikrokrystallinisch (aus Alkohol). F: 48,5°. $[\alpha]_D^{22}$: +47,6° (Chloroform; c = 3). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwerer in Äther, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr Homohydnocarpylamin.

N.N'-Di-homohydnocarpyl-harnstoff $C_{35}H_{64}ON_2 = (C_5H_7\cdot[CH_2]_{12}\cdot NH)_2CO$. *B.* Beim Eintropfen einer äther. Lösung von Chaulmoograsäureazid in siedendes Wasser (Naegeli, Stefanovitsch, *Helv.* **11**, 647). — Mikrokrystallinisch (aus Alkohol). F: 113,5°. $[\alpha]_D^{22}$: +55,0° (Chloroform; c = 0,5). Leicht löslich in Chloroform, schwerer in heißem Alkohol, unlöslich in Äther. — Liefert bei der Destillation mit Calciumhydroxyd Homohydnocarpylamin.

Homohydnocarpyl-isocyanat $C_{18}H_{31}ON = C_5H_7\cdot[CH_2]_{12}\cdot N:CO$(?). *B.* Bei der spontanen Zersetzung von Chaulmoograsäureazid (Naegeli, Stefanovitsch, *Helv.* **11**, 646). — Nicht rein erhalten. F: 42°.

7. Amine $C_{18}H_{35}N$.

13-Amino-1-[Δ^2-cyclopentenyl]-tridecan, Chaulmoogrylamin $C_{18}H_{35}N$ = $\begin{matrix}HC:CH\\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot[CH_2]_{13}\cdot NH_2$. Optisch-aktive Form. *B.* Durch Erhitzen von Chaulmoogrylbromid (E II 5, 76) mit Phthalimidkalium auf 180° und aufeinanderfolgende Hydrolyse des Reaktionsprodukts mit Kalilauge und mit Salzsäure (Sacks, Adams, *Am. Soc.* **48**, 2397). — Kp_{16}: 206°. Zieht aus der Luft Kohlendioxyd an. — $C_{18}H_{35}N + HCl$. Krystalle (aus Wasser). F: 114°. $[\alpha]_D$: +44,2° (Chloroform; c = 8). Leicht löslich in Chloroform.

Diäthyl-chaulmoogryl-amin $C_{22}H_{43}N = C_5H_7\cdot[CH_2]_{13}\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Chaulmoogrylbromid und Diäthylamin bei Raumtemperatur (Sacks, Adams, *Am. Soc.* **48**, 2397, 2398). — $C_{22}H_{43}N + HCl$. Zeigt, aus Chloroform + Ligroin umgelöst, F: 99°; $[\alpha]_D$: +34,5° (Chloroform; c = 7).

3. Monoamine $C_nH_{2n-3}N$.

1. Amine $C_9H_{15}N$.

1. *6-Amino-bicyclo-[1.3.3]-nonen-(2)* $C_9H_{15}N$, Formel III auf S. 41. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von salzsaurem 2.6-Diamino-bicyclo-[1.3.3]-nonan (Syst. Nr. 1742) (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **104**, 266). — Krystallinische Masse von an Coniin und Nicotin erinnerndem Geruch. F: 37,5°. Kp_{17}: 104°. Schwer löslich in Wasser. Mit Wasserdampf leicht flüchtig. — Oxydiert sich an der Luft zu einem gelben Öl. Wird von Permanganat in schwefelsaurer Lösung sofort oxydiert.

2. *6-Amino-3.6-isopropyliden-bicyclo-[0.1.3]-hexan, 1-Amino-2.2-dimethyl-3.6-methylen-bicyclo-[0.1.3]-hexan, Apotricyclylamin* $C_9H_{15}N$, Formel IV auf S. 41. *B.* Beim Verschmelzen von Apotricyclylcarbamidsäure-methylester mit Kaliumhydroxyd bei 160° (LIPP, PADBERG, *B.* **54**, 1323). — Paraffinartige Masse von penetrantem Amingeruch. Schmilzt unscharf bei 104°. Kp: 176,8—177° (korr.). Sublimiert im Vakuum. Mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig. — Gibt an der Luft allmählich Ammoniak ab und zerfließt zu einem zähen gelblichen Öl. — Das Phenylharnstoff-Derivat zersetzt sich bei 222—223° (korr.). — Hydrochlorid. Schuppen. Sehr leicht löslich in Wasser und Methanol, unlöslich in Äther. — Sulfat. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser. — Chloroplatinat $2C_9H_{15}N + H_2PtCl_6$. Orangegelbe Prismen (aus Wasser). — Pikrat. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: ca. 200° (Zers.).

Acetyl-apotricyclylamin $C_{11}H_{17}ON = C_9H_{13}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Apotricyclylamin und Acetanhydrid in Äther (LIPP, PADBERG, *B.* **54**, 1326). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 177° (korr.). Sublimiert ungewöhnlich leicht.

Benzoyl-apotricyclylamin $C_{16}H_{19}ON = C_9H_{13}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 173° (korr.) (LIPP, PADBERG, *B.* **54**, 1326).

Apotricyclylcarbamidsäure-methylester, Carbomethoxyamino-apocyclen $C_{11}H_{17}O_2N = C_9H_{13}\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von Tricyclensäureamid (E II **9**, 64) mit Brom und Natriummethylat-Lösung, zuletzt bei Siedetemperatur, neben geringen Mengen Tricyclensäure (E II **9**, 64) und „Tricycloyl-apotricyclyl-harnstoff" (s. u.) (LIPP, PADBERG, *B.* **54**, 1322). — Prismen (aus Petroläther + Benzol). F: 85,5—86° (korr.). Siedet unter 15,5 mm Druck bei 128—142°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwerer in Petroläther. — Liefert beim Kochen mit ca. 40%iger Schwefelsäure Camphenilon (E II **7**, 69). Wird durch konzentrierte wäßrige oder methylalkoholische Kalilauge nicht angegriffen; bei 5 Min. langem Verschmelzen mit Kaliumhydroxyd bei 160° erhält man Apotricyclylamin und geringe Mengen Camphenilol und Camphenilon; die beiden letztgenannten Produkte entstehen in etwas größerer Menge bei ca. 15 Min. dauernder Kalischmelze bei 180—200°.

Apotricyclylharnstoff $C_{10}H_{16}ON_2 = C_9H_{13}\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Apotricyclylamin-hydrochlorid mit Kaliumcyanat in gesättigter wäßriger Lösung (LIPP, PADBERG, *B.* **54**, 1325). — Nadeln (aus Essigester + Petroläther). F: 173—174° (korr.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in heißem Wasser.

N.N'-Diapotricyclyl-harnstoff $C_{19}H_{28}ON_2 = (C_9H_{13}\cdot NH)_2CO$. *B.* Beim Erwärmen von Apotricyclyl-isocyanat(?) mit verd. Natronlauge (LIPP, PADBERG, *B.* **54**, 1325). — Nadeln (aus Toluol). Zersetzt sich bei langsamem Erhitzen bei 243° (korr.).

„Tricycloyl-apotricyclyl-harnstoff" $C_{20}H_{28}O_2N_2$, Formel V. *B.* s. o. bei Apotricyclylcarbamidsäure-methylester. — Nadeln (aus Xylol). Zersetzt sich bei langsamem Erhitzen bei 238—239° (korr.) (LIPP, PADBERG, *B.* **54**, 1322). Unlöslich in Äther, schwer löslich in den meisten übrigen organischen Lösungsmitteln, etwas leichter in Xylol.

Apotricyclyl-isocyanat (?) $C_{10}H_{13}ON = C_9H_{13}\cdot N:CO$ (?). *B.* Aus Apotricyclylamin und Phosgen in Äther (LIPP, PADBERG, *B.* **54**, 1325). — Stechend riechendes Öl. — Gibt mit warmer verd. Natronlauge N.N'-Diapotricyclyl-harnstoff (s. o.).

2. Amine $C_{10}H_{17}N$.

1. *6-Amino-1-methyl-4-isopropenyl-cyclohexen-(1), 6-Amino-p-menthadien-(1.8(9)), Carvylamin* $C_{10}H_{17}N = CH_3\cdot C{<}{\begin{smallmatrix}CH(NH_2)\cdot CH_2\\ CH\text{———}CH_2\end{smallmatrix}}{>}CH\cdot C{<}{\begin{smallmatrix}CH_2\\ CH_3\end{smallmatrix}}$ (H 53; E I 130). Ein nicht näher definiertes Carvylamin (Kp: 205—210°; D^{15}: 0,8813; Hydrochlorid, F: 198°) erhielt MAILHE (*Bl.* [4] **33**, 85) neben sehr wenig Dicarvylamin bei der Hydrierung von [d-Carvon]-azin (E II **7**, 129) in Gegenwart von Nickel bei 190—200°.

2. *2¹-Amino-2.6.6-trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-hepten-(2), ω-Amino-pinen* $C_{10}H_{17}N$, Formel VI. Optisch-aktive Form (H 55). *B.* Aus linksdrehendem ω-Nitro-pinen (H **5**, 154) durch Reduktion mit amalgamiertem Aluminium (ISHIKAWA, *Ar. Pth.* **126** [1927],

42). — Kp_{10}: 80—81° (korr.). D_4^{19}: 0,932. n_D^{19}: 1,4956. In 100 cm³ Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur 0,08 cm³. — Pharmakologisches Verhalten: I.; vgl. E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1396.

```
       C——NH·CO·NH·CO——C                    CH2·NH2
HC ———————————— CH  HC ————————— CH     HC═C——CH          H2N·HC—C(:CH2)—CH
|    C(CH3)2   |    |   C(CH3)2   |     | H2C  |              H2C         |
H2C——— CH ——— CH2  H2C ——— CH ——— CH2   H2C—CH—C(CH3)2    H2C — CH ——— C(CH3)2
          V.                               VI.                    VII.
```

3. ***3-Amino-6.6-dimethyl-2-methylen-bicyclo-[1.1.3]-heptan*** $C_{10}H_{17}N$, Formel VII. Durch Reduktion von dl-Pinocarvonoxim mit Zinkstaub und Essigsäure erhaltenes Präparat, Pinylamin (H 54). Zur Konstitution und zur Stereoisomerie mit dem durch Reduktion von dl-Pinocarvonoxim mit Natrium und Alkohol erhaltenen Pinocarvylamin (H 55) vgl. RUZICKA, TREBLER, *Helv.* **4**, 568; SCHMIDT, *Ber. Schimmel* **1941**, 58. — *B.* Das früher als Nitrosopinen bezeichnete Ausgangsmaterial ist dl-Pinocarvonoxim (E II **7**, 133) (R., T., *Helv.* **4**, 568; SCH.); zur Ausführung der Reduktion vgl. R., T., *Helv.* **3**, 758; SCH., *Ber. Schimmel* **1941**, 68. — Kp_5: 76—78°; D_{15}^{15}: 0,945; n_D^{20}:1,5037 (SCH.). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol ein inaktives Pinocamphylamin (S. 38) (R., T., *Helv.* **3**, 759). Beim Erwärmen mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung (vgl. H 54) entsteht neben Pinocarveol auch dl-Myrtenol[1]) (SCH., *Ber. Schimmel* **1941**, 59, 69).

Acetyl-pinylamin $C_{12}H_{19}ON = C_{10}H_{15}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 54). Liefert bei der Ozonspaltung in Eisessig auf dem Wasserbad Acetamino-nopinon (Formel VIII; Syst. Nr. 1873) und nicht näher untersuchte sodalösliche Produkte (RUZICKA, TREBLER, *Helv.* **4**, 572). Beim Ozonisieren in Tetrachlorkohlenstoff und nachfolgenden Kochen mit Wasser erhält man neben Formaldehyd, Ameisensäure und anderen Produkten eine als Semicarbazon $C_{10}H_{17}O_3N_3$ (Krystalle aus Methanol; F: 187—188°) isolierte ölige Säure (vielleicht Pinaldehydsäure $HO_2C\cdot HC\!<\!{C(CH_3)_2 \atop CH_2}\!>\!CH\cdot CH_2\cdot CHO$) (R., T., *Helv.* **4**, 573).

4. ***5-Amino-2.2-dimethyl-3-methylen-bicyclo-[1.2.2]-heptan, 6-Amino-camphen, sek.-α-Amino-camphen*** $C_{10}H_{17}N$, Formel IX. *B.* In geringer Menge bei der Reduktion von 6-Nitro-camphen (E II **5**, 108) mit Zinkstaub und Essigsäure in der Wärme (NAMETKIN, ZABRODINA, *A.* **441**, 186; Ж. **57**, 95) oder mit Zinn(II)-chlorid und rauchender Salzsäure (N., Z., *B.* **59**, 369). — Flüssigkeit. Kp_{750}: 197—198°; D_4^{20}: 0,9369; n_D^{20}: 1,4938 (N., Z., *A.* **441**, 187). — Hydrochlorid. Blättchen (aus Alkohol) (N., Z., *A.* **441**, 187).

Hydroxymethylat des 6-Dimethylamino-camphens $C_{13}H_{25}ON = C_{10}H_{15}\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Behandeln von 6-Amino-camphen mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge, zuletzt bei 45—50° (NAMETKIN, ZABRODINA, *B.* **61**, 1493; Ж. **60**, 1548). — Die durch Umsetzung des Jodids mit Silberoxyd erhältliche freie Base gibt bei der Destillation der wäßr. Lösung Camphenen (E II **5**, 330) und andere Produkte.

```
                                                                         CH2·NH2
                                                                      C
       CH3·CO·NH·HC—CO   CH        H2C—CH—C(CH3)2          HC ——————————— CH
VIII.              H2C   |    IX.   |   CH2    |       X.   |    C(CH3)2    |
               H2C   CH—C(CH3)2    H2N·HC—CH—C:CH2          H2C    CH       CH2
```

5. ***6-Aminomethyl-3.6-isopropyliden-bicyclo-[0.1.3]-hexan, 1¹-Amino-1.2.2-trimethyl-3.6-methylen-bicyclo-[0.1.3]-hexan, ω-Amino-tricyclen*** $C_{10}H_{17}N$, Formel X. *B.* Durch Reduktion von Tricyclensäurenitril (E II **9**, 64) mit Natrium und siedendem absolutem Alkohol (LIPP, *B.* **53**, 775). — Paraffinartige Masse. Schmilzt bei Handwärme. Kp_{27}: ca. 100—101°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Zieht aus der Luft Kohlendioxyd an. Beim Sättigen der wäßr. Lösung des Hydrochlorids mit Chlorwasserstoff und nachfolgenden kurzen Kochen entstehen Camphenilanaldehyd und wenig Isocamphenilansäure. Das Hydrochlorid gibt mit Natriumnitrit in Gegenwart von etwas überschüssiger Salzsäure ein aldehydartig riechendes Öl, das ammoniakalische Silberlösung reduziert. — Hydrochlorid $C_{10}H_{17}N + HCl$. Blättchen (aus verd. Salzsäure oder aus Alkohol + Äther). Ist bei 266° noch nicht geschmolzen. Leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in verd. Salzsäure. — Chloroplatinat $2C_{10}H_{17}N + H_2PtCl_6$. Gelbe Blättchen. — Carbonat. Nadeln. F: 97—100° (Zers.). Zerfällt bei längerem Aufbewahren an der Luft in die Komponenten. [KOBEL]

---

[1]) Diese Verbindung wird erst nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] näher beschrieben.

4. Monoamine $C_nH_{2n-5}N$.

1. Aminobenzol, Anilin $C_6H_7N = C_6H_5 \cdot NH_2$ (H 59; E I 131).
Zur Geschichte der Entdeckung vgl. noch O. SCHLENK, *Z. ang. Ch.* **39**, 757.

Bildung.

Anilin bildet sich bei der trockenen Destillation der Steinkohle (vgl. H 59) bereits unterhalb 500° und findet sich im Urteer aus Ruhrkohle (SCHÜTZ, BUSCHMANN, WISSEBACH, *B.* **56**, 1975) und aus englischen Steinkohlen (MORGAN, *J. Soc. chem. Ind.* **47**, 132 T; *C.* **1928** II, 208). Über Nachweis von Anilin in Produkten der Hochdruckhydrierung von Steinkohlenteer vgl. RHEINFELDER, *Mitt. Kohlenforschungsinst. Breslau* **2** [1925], 63; *C.* **1926** II, 519.

Bei der Zersetzung einer Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure in Benzol durch konz. Schwefelsäure bei 60—70° (SCHMIDT, *B.* **57**, 704; *Acta Acad. Abo.* **2**, Nr. 7, S. 23, 33; *C.* **1925** I, 1573; KNOLL & Co., SCHMIDT, D.R.P. 427858; *C.* **1926** I, 3627; *Frdl.* **15**, 222), durch sirupöse Phosphorsäure bei 60° (K. &. Co., SCH., D.R.P. 427858) oder durch Aluminiumchlorid unter Kühlung (K. & Co., SCH., D.R.P. 455585; *C.* **1928** I, 1715; *Frdl.* **16**, 2862). In geringer Menge bei 20-stdg. Erhitzen von Benzol mit Ammoniumazid im Rohr auf 250—280° (BERTHO, *B.* **59**, 591, 594) und beim Erhitzen einer Lösung von Carbazid in Benzol im Autoklaven auf 110° bis 120° (CURTIUS, BERTHO, *B.* **59**, 583). Bildung aus Chlorbenzol und wäßr. Ammoniak in Gegenwart von Kupferverbindungen (H 59) s. S. 46. Die Umsetzung von Chlorbenzol mit Ammoniak in der Dampfphase (E I 131; vgl. a. DIETERLE, ESCHENBACH, *Ar.* **1927**, 194) bei 250—400° in Gegenwart von Nickel- und Kobaltkatalysatoren liefert nur geringe Mengen Anilin (SMIALOWSKI, *Przem. chem.* **13**, 397; *C.* **1929** II, 2554; *Brit. chem. Abstr.* [A] **1929**, 1289). Neben Azoxybenzol bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf Nitrosobenzol in Alkohol (BAMBERGER, *A.* **420**, 140 Anm.).

Anilin entsteht bei der Hydrierung von Nitrobenzol (vgl. H 59; E I 131) in Gegenwart von 2%iger Palladium-Tierkohle in 90%igem Alkohol oder in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (BRAND, STEINER, *B.* **55**, 881, 885) oder in Gegenwart von viel Nickel-Katalysator in einem Gemisch aus Wasser, Alkohol und Essigester (RUPE, VOGLER, *Helv.* 8, 833 Anm. 1) oder in Benzol bei 215° und ca. 35 Atm. Druck (Ausbeute bis 100% der Theorie) (BROWN, ETZEL, HENKE, *J. phys. Chem.* **32**, 634). Ausbeuten bei der Hydrierung von Nitrobenzol-Dampf in Gegenwart von Nickelkatalysatoren verschiedener Herkunft unter wechselnden Bedingungen: BROWN, HENKE, *J. phys. Chem.* **26**, 167—174; zur Bildung durch Hydrierung von Nitrobenzol in Gegenwart von Nickel vgl. a. die S. 45 zitierte Patentliteratur. Anilin entsteht in praktisch quantitativer Ausbeute bei der Hydrierung von Nitrobenzoldampf in Gegenwart von Gold bei 336—355° (H., B., *J. phys. Chem.* **26**, 636), in Gegenwart von Zinn bei 294° (B., H., *J. phys. Chem.* **27**, 742—759; vgl. a. WILLIAMS, *Trans. Faraday Soc.* **25**, 448; *C.* **1929** II, 1887), in Gegenwart von fein verteiltem, durch Reduktion von Bleicarbonat oder Bleioxyden erhaltenem Blei bei 308° (H., B., *J. phys. Chem.* **26**, 325; MADENWALD, H., B., *J. phys. Chem.* **31**, 864) und in Gegenwart von bei 302° mit Wasserstoff behandeltem Titandioxyd bei 282° (ETZEL, *J. phys. Chem.* **32**, 852). Anilin entsteht ferner bei der Hydrierung von Nitrobenzoldampf in Gegenwart von Kupfer bei 253—377° (BROWN, HENKE, *J. phys. Chem.* **26**, 174—184, 716—726; SEMERIA, MILONE, *Atti Accad. Torino* **63**, 12; *Ann. chim. applic.* 18, 68; *C.* **1928** I, 2380). Bildung durch Hydrierung von Nitrobenzol in Gegenwart kupferhaltiger Katalysatoren s. a. S. 46. Anilin entsteht in Ausbeuten von mehr als 90% bei der Hydrierung von Nitrobenzol in Gegenwart von Silber bei 280—300° (BROWN, HENKE, *J. phys. Chem.* **26**, 272) oder bei 350° (SEMERIA, MILONE), in Gegenwart von Antimon bei 320° (B., H., *J. phys. Chem.* **26**, 279), in Gegenwart von Molybdänoxyd bei 310° (B., H., *J. phys. Chem.* **26**, 280). Ausbeuten von 80—90% wurden bei der Hydrierung von Nitrobenzol in Gegenwart von Eisen, Mangan, Chrom und Vanadiumoxyd bei höherer Temperatur festgestellt (BROWN, H., *J. phys. Chem.* **26**, 277, 281, 283); geringere Mengen Anilin bilden sich bei der Hydrierung in Gegenwart von Aluminiumoxyd und Oxyden des Cers, Wolframs und Urans (B., H., *J. phys. Chem.* **26**, 284, 285). Anilin entsteht neben Diphenylamin und Triphenylamin beim Leiten von Nitrobenzol und Wasserstoff über Mangan(II)-oxyd oder Zinkoxyd bei 450—600° (SABATIER, FERNANDEZ, *C. r.* **185**, 243).

Über Bildung durch Reduktion von Nitrobenzol mit Schwefelammonium-Lösung vgl. die S. 46 zitierte Patentliteratur. Anilin entsteht neben anderen Verbindungen bei der Reduktion von Nitrobenzol mit Hydrazin in Gegenwart von 2 Tln. Palladium-Calciumcarbonat in siedender methylalkoholischer Kalilauge (BUSCH, SCHULZ, *B.* **62**, 1462). Natriumverbindungen des Anilins bilden sich bei der Einw. von 6 Atomen Natrium auf Nitrobenzol in flüssigem Ammoniak (WHITE, KNIGHT, *Am. Soc.* **45**, 1785) und bei allmählichem Zutropfen einer Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak zu einer Lösung von Nitrobenzol und überschüssigem Ammoniumchlorid in flüssigem Ammoniak zwischen —80° und —50° (SCHLUBACH, MIEDEL, *B.* **57**, 1686). Anilin entsteht neben wenig Hydrazobenzol (und Azobenzol) beim Übergießen von Natrium mit einer

Lösung von Nitrobenzol in absol. Alkohol und nachfolgenden Zersetzen mit Wasser (DE POMMEREAU, *C. r.* **174**, 687; *Bl.* [4] **31**, 695). Über Bildung von Anilin durch Reduktion von Nitrobenzol mit sehr verdünntem, elektrolytisch erzeugtem Natriumamalgam in schwach saurer oder neutraler Lösung vgl. POMA, PELLEGRINI, D.R.P. 410180; *Frdl.* **15**, 216. Anilin entsteht bei der Reduktion von Nitrobenzol mit Calciumhydrid und wäßr. Alkohol in Gegenwart von Palladium(II)-chlorid (NIVIÈRE, *Bl.* [4] **29**, 219). Beim Schütteln von Nitrobenzol mit Ammoniumchlorid-Lösung und zuvor im Wasserstoff-Strom erhitztem Aluminium bei Zimmertemperatur (RAY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* **5**, 110; *C.* **1928** I, 2371). Zur Bildung durch Reduktion von Nitrobenzol mit Eisen (SNOWDON, *J. phys. Chem.* **15**, 833; E I 132) in Gegenwart verschiedener Salze vgl. KNOWLTON, *J. phys. Chem.* **32**, 1589; LYONS, SMITH, *B.* **60**, 173. Bildung von Anilin beim Kochen von Eisenpentacarbonyl mit methylalkoholischer Kalilauge und Versetzen mit einer Lösung von Nitrobenzol in Methanol: I. G. Farbenind., D.R.P. 441179; *Frdl.* **15**, 351. Über Bildung durch Reduktion von Nitrobenzol mit Eisen und Eisenverbindungen vgl. a. die S. **46** zitierten Angaben. Beim Erwärmen von Nitrobenzol mit Isopropylalkohol und Natriumhydroxyd auf dem Wasserbad; Ausbeute bis 66% der Theorie (LYONS, PLEASANT, *B.* **62**, 1724).

Anilin bildet sich bei der Einw. von Natriumarsenit-Lösung auf Azidobenzol in der Kälte (GUTMANN, *B.* **57**, 1958; *Fr.* **66**, 242). Über Bildung von Anilin aus Azidobenzol vgl. a. E II **5**, 208.

Entsteht in ca. 12%iger Ausbeute beim Leiten von Phenol und überschüssigem Ammoniak über Aluminiumoxyd bei 418° (BRINER, FERRERO, DE LUSERNA, *Helv.* **7**, 290). Beim Überleiten von Benzamid-Dampf über Nickel bei 420° (MAILHE, *Bl.* [4] **37**, 1395). Über Bildung bei der thermischen Zersetzung von N.N'-Dibenzoyl-hydrazin und analogen Verbindungen vgl. GILBERT, *Am. Soc.* **49**, 286, 289. Bildet sich als Hauptprodukt beim Erhitzen von 4-Nitrobenzoesäure mit Aluminium auf 500—540° im Wasserstoff- oder Kohlendioxyd-Strom (DUTT, *J. indian chem. Soc.* **5**, 106; *C.* **1928** I, 2370).

Bei der Einw. von Wasserstoff auf Benzylanilin und analoge Verbindungen sowie auf Dibenzylanilin in Gegenwart von Palladiumkohle in Alkohol (MERCK, D.R.P. 432151; *Frdl.* **15**, 200). Beim Erhitzen von Sulfanilsäure mit Wasser oder von Sulfanilsäure oder deren Natriumsalz mit Wasser und Aluminiumoxyd auf 250—330° unter Druck (IPATJEW, PETROW, *B.* **59**, 1738).

Anilin entsteht aus Phenylhydroxylamin (vgl. H 60) beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt, neben Azoxybenzol (BAMBERGER, LAGUTT, *B.* **31** [1898], 1505 Anm. 2), bei der Einw. von bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure (BA., *A.* **441**, 301), bei der Einw. von Natrium in flüssigem Ammoniak (WHITE, KNIGHT, *Am. Soc.* **45**, 1786) und bei der Einw. von schwammförmigem Kupfer und verd. Salzsäure bei 45° (CHILESOTTI, *G.* **31** II [1901], 581; *Z. El. Ch.* **7** [1901], 771); über Bildung aus Phenylhydroxylamin vgl. ferner H **15**, 3—5; E I **15**, 3. Neben geringeren Mengen Benzol beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Phenylhydrazin (vgl. H 60; E I 132) und Phenylhydrazinhydrochlorid auf 160—175° (BUSCH, *J. pr.* [2] **116**, 42). Neben Benzol bei der thermischen Zersetzung von Phenylhydrazin in Gegenwart von wasserfreiem Nickelchlorid, Kobaltchlorid und Zinkchlorid oder in Gegenwart von Metallpulvern (KORCZYNSKI, KIERZEK, *G.* **55**, 364; vgl. REDDELIEN, *A.* **388** [1912], 196). Bei der Hydrierung von Phenylhydrazin in Gegenwart von Nickel in 50%igem Alkohol + Essigester (RUPE, HODEL, *Helv.* **6**, 873). Neben Azobenzol bei der Einw. von Floridin auf Hydrazobenzol (vgl. H 61) in Benzol (GURWITSCH, *Ph. Ch.* **107**, 246). Bei der Einw. von Natrium auf Hydrazobenzol in flüssigem Ammoniak und nachfolgenden Zersetzung mit Wasser (WHITE, KNIGHT, *Am. Soc.* **45**, 1787). Bei der Hydrierung von Hydrazobenzol in Gegenwart von Nickel-Kieselgur in Wasser bei Zimmertemperatur (TANAKA, *Ch. Z.* **48**, 25; *C.* **1924** I, 1878), von Hydrazobenzol, Azobenzol oder Azoxybenzol in Gegenwart von Nickel in Alkohol oder Isoamylalkohol bei 80° und 10—15 Atm. Druck (BROCHET, *Bl. Soc. ind. Mulh.* 88, 706; *C.* **1923** II, 959; D.R.P. 329773; *Frdl.* **13**, 233) und bei der Hydrierung von Azobenzol in Gegenwart von Nickel in Hexan-Lösung (KELBER, *B.* **57**, 142) oder in Gegenwart von Nickelcarbonat bei 200° und 10—20 Atm. Druck (Tetralin-Ges., D.R.P. 406064; *Frdl.* **14**, 396). Neben Azobenzol bei der Einw. von atomarem Wasserstoff auf festes Azoxybenzol (UREY, LAVIN, *Am. Soc.* **51**, 3288).

Bei der Einw. von Monochloramin auf Phenylmagnesiumchlorid, -bromid oder -jodid in Äther bei 0° bilden sich 26,7, 14,5 und 0,8% der berechneten Menge Anilin (COLEMAN, HAUSER, *Am. Soc.* **50**, 1194, 1196). Geringe Mengen Anilin bilden sich auch bei der Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid mit Hydroxylamin in Äther (WEISSBERGER, FASOLD, BACH, *J. pr.* [2] **124**, 29).

Darstellung.

Darstellung durch katalytische Hydrierung. Hydrierung von flüssigem Nitrobenzol in Gegenwart von Nickel bei ca. 100° und 10—15 Atm. Druck: BROCHET, *Bl. Soc. ind. Mulh.* **88**, 705; *C.* **1923** II, 959; D.R.P. 329773; *Frdl.* **13**, 232; in Gegenwart von Nickelcarbonat bei 180° und 15 Atm. Druck: Tetralin-Ges., D.R.P. 406064; *Frdl.* **14**, 396. Behandlung

von Nitrobenzoldampf mit Nickelcarbonyl enthaltendem Wasserstoff bei 250°: LESSING, D.R.P. 321938; *Frdl.* **13**, 172. Man hydriert Nitrobenzoldampf bei 170—370° bei gewöhnlichem Druck über einem durch Reduktion von basischem Kupfercarbonat auf Bimsstein erhaltenen Katalysator (BASF, D.R.P. 352439; *Frdl.* **13**, 1117; vgl. WERNER, *Ind. eng. Chem.* **40** [1948], 1577). Hydrierung von Nitrobenzol in Gegenwart verschiedener kupferhaltiger Kontaktmassen bei ca. 200°: BASF, D.R.P. 328339, 331303; *Frdl.* **13**, 230, 231. Hydrierung von technischem Nitrobenzol über Kontakten aus Kupfer und Erdalkalioxyden: I. G. Farbenind., D.R.P. 436820; *Frdl.* **15**, 391. Entfernung schwefelhaltiger Verunreinigungen aus den Ausgangsmaterialien durch Überleiten von Nitrobenzol und Wasserstoff über Bariumcarbonat auf Bimsstein bei ca. 200°: I. G. Farbenind., D.R.P. 462641; *Frdl.* **16**, 662. Befreiung der Ausgangsmaterialien von Metallcarbonylen: I. G. Farbenind., D.R.P. 429102; *Frdl.* **15**, 392.

Darstellung durch chemische Reduktion. Über die Herstellung von Anilin durch Reduktion von Nitrobenzol mit Eisen (H 61) vgl. a. H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 74. Im Interesse einer Verwertung des abfallenden Eisenschlamms, z. B. als Pigmentfarbe, ist die Durchführung der Reduktion mit gewissen Zusätzen empfohlen worden; solche Zusätze sind: Natriumchlorid (I. G. Farbenind., D.R.P. 464561; *Frdl.* **16**, 352), Eisenchlorid (I. G. Farbenind., D.R.P. 463773; *Frdl.* **16**, 350), Calciumchlorid (I. G. Farbenind., D.R.P. 464561), Aluminiumchlorid (I. G. Farbenind., D.R.P. 515758; *Frdl.* **16**, 2994), Chloride seltener Erden (I. G. Farbenind., D.R.P. 516999; *Frdl.* **16**, 2995), Eisenchlorid + basisches Aluminiumsulfat, Cerhydroxyd oder Kreide (I. G. Farbenind., D.R.P. 518929; *Frdl.* **16**, 2995). Darstellung von Anilin durch Eintragen von pulverförmigen Gemischen aus Nitrobenzol und wasserfreiem Natriumcarbonat oder Natriumhydroxyd in wäßr. Eisen(II)-sulfat-Lösung bei 30°: Finow G.m.b.H., MÜLLER, D.R.P. 418497; *Frdl.* **15**, 224. — Die Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin läßt sich auch durch Erhitzen mit Schwefelammonium-Lösung auf 100—115° unter 7—8 Atm. Druck (I. G. Farbenind., D.R.P. 449405; *Frdl.* **15**, 220), mit Schwefelammonium-Lösung, Ammoniak und Schwefeleisen auf 110—115° unter Druck (I. G. Farbenind., D.R.P. 449405), mit wenig Schwefelammonium-Lösung und Schwefeleisen unter 100 Atm. Wasserstoffdruck oder 140 Atm. Kohlenoxyddruck auf 150—160° (I. G. Farbenind., D.R.P. 458088; *Frdl.* **15**, 349) oder mit wenig Ammoniumpolysulfid-Lösung und einem Eisenoxyd-Katalysator unter 190 Atm. Wasserstoffdruck auf 170—180° (I. G. Farbenind., D.R.P. 467638; *Frdl.* **16**, 663) bewirken.

Darstellung aus Chlorbenzol. Die technische Darstellung von Anilin kann auch durch Umsetzung von Chlorbenzol mit wäßr. Ammoniak in Gegenwart von Kupfer(I)-verbindungen bewerkstelligt werden (H 59; vgl a. QUICK, *Am. Soc.* **42**, 1041); man erhält Anilin neben wenig Phenol und Diphenylamin z. B. durch Erhitzen von Chlorbenzol mit überschüssigem 25%igem Ammoniak in Gegenwart von Kupfer und Kupfer(I)-chlorid, von Kupfer(I)-oxyd oder von Kupfer(I)-hydroxyd auf 150—250° unter Druck (HALE, BRITTON, Dow Chemical Co., A.P. 1607824 [1926]). Aufarbeitungsmethoden: BRITTON, WILLIAMS, Dow Chemical Co., A.P. 1726170—1726173 [1929]. Die Ausbeute kann verbessert werden, wenn man das entstandene Diphenylamin in den Prozeß zurückkehren läßt (WILLIAMS, Dow Chemical Co., A.P. 1775360 [1929]). Weitere Patentliteratur s. bei C. B. WOOSTER in R. E. KIRK, D. F. OTHMER, Encyclopedia of chemical technology, Bd. I [New York 1947], S. 834, 843.

Reinigung durch wiederholte Destillation unter vermindertem Druck, Überführung in das Oxalat, Zersetzung mit Sodalösung und Destillation unter vermindertem Druck: KNOWLES, *J. ind. eng. Chem.* **12** [1920], 882. Befreiung von Säuren durch Elektrolyse: AGFA, D.R.P. 348381; *C.* **1922** IV, 43; *Frdl.* **14**, 354.

Physikalische Eigenschaften.

Mechanische und thermische Eigenschaften. F: —6,26° bis —6,21° (ODDO, TOGNACCHINI, *G.* **52** II, 354), —6,35° (PATERNÒ, *G.* **52** II, 30), —6,45° (BUCHNER, KLEYN, *R.* **43**, 154); E: —5,98° (APPLEBEY, DAVIES, *Soc.* **127**, 1836), —6,05° (LANG, *Pr. roy. Soc.* [A] **118**, 147; *C.* **1928** I, 2167), —6,15° (HILL, MACY, *Am. Soc.* **46**, 1134), —6,24° (KNOWLES, *J. ind. eng. Chem.* **12**, 883; *C.* **1921** II, 3). Einfluß von Wasser auf den Erstarrungspunkt s. S. 49. Kp_{760}: 184,32° bis 184,39° (KNOWLES), 184,35° (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **45** [1926], 288; *R.* **47**, 15), 184,55° (GRIMM, PATRICK, *Am. Soc.* **45**, 2799). Dampfdruck zwischen 91,6° (30,14 mm) und 150,6° (291,43 mm): GARRICK, *Trans. Faraday Soc.* **23**, 562; *C.* **1927** II, 2501. Anilin läßt sich bei Atmosphärendruck bis auf 262° überhitzen (KENRICK, GILBERT, WISMER, *J. phys. Chem.* **28**, 1302).

D_4^0: 1,0391; D_4^{10}: 1,0307; D_4^{30}: 1,0130; D_4^{60}: 0,9872; D_4^{70}: 0,9766; D_4^{100}: 0,9513 (BINGHAM, VAN KLOOSTER, KLEINSPEHN, *J. phys. Chem.* **24**, 2); Dichten zwischen 0° (1,0373) und 180,8° (0,8782): JEZEWSKI, *J. phys. Rad.* [6] **3**, 305; *C.* **1923** III, 205; D_{15}^{15}: 1,0268 (KNOWLES, *J. ind. eng. Chem.* **12**, 882; *C.* **1921** II, 3); $D_4^{16,5}$: 1,0248; $D_4^{20,7}$: 1,0217 (KROLLPFEIFFER, *A.* **430**, 202, 218); $D_4^{24,4}$: 1,0188 (v. AUWERS, KRAUL, *Ph. Ch.* **116**, 458); D_4^{30}: 1,0131 (POUND, *Soc.* **125**, 1564), 1,0140 (PUSCHIN, PINTER, *Ph. Ch.* [A] **142**, 221). Isotherme Kompressibilität zwischen 0 und 8 Atm.

Überdruck bei 17,95°: $44{,}714 \times 10^{-6}$ Atm.$^{-1}$; bei 24,74°: $45{,}419 \times 10^{-6}$ Atm.$^{-1}$ (HEBEISEN, *Ann. Phys.* [4] **77**, 223, 224). Adiabatische Kompressibilität: BUSSE, *Ann. Phys.* [4] **75**, 662; FREYER, HUBBARD, ANDREWS, *Am. Soc.* **51**, 766.

Viscosität zwischen 0,5° (0,1005 g/cm sec) und 98° (0,0084 g/cm sec): BINGHAM, VAN KLOOSTER, KLEINSPEHN, *J. phys. Chem.* **24**, 9; bei 20°: 0,04468 g/cm sec (APPLEBEY, DAVIES, *Soc.* **127**, 1838); bei 30°: 0,03226 g/cm sec (POUND, *J. phys. Chem.* **31**, 550), 0,03040 g/cm sec (PUSCHIN, PINTER, *Ph. Ch.* [A] **142**, 221); bei 95°: 0,00724, bei 125°: 0,00231 g/cm sec (KURNAKOW, *Z. anorg. Ch.* **135**, 95). Viscosität bei 30° und 75° bei Drucken bis 4000 kg/cm²: BRIDGMAN, *Pr. nation. Acad. USA.* **11**, 603; *Pr. am. Acad. Arts Sci.* **61**, 80; *C.* **1926** I, 1919. Oberflächenspannung bei 15°: 44,39, bei 39°: 41,53, bei 66°: 38,33, bei 104°: 33,66, bei 164°: 26,57 dyn/cm (SUGDEN, *Soc.* **125**, 1173); bei 20°: 42,58 dyn/cm (HARKINS, CLARK, ROBERTS, *Am. Soc.* **42**, 705); zur Oberflächenspannung vgl. a. DAMERELL, *Am. Soc.* **49**, 2990. Parachor: SUGDEN; MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* **1929**, 2128.

Wärmeleitfähigkeit bei 15° und 73°: DAVIES, *Phil. Mag.* [6] **47**, 974; *C.* **1924** II, 1320; bei 0°, 20° und 40°: KAYE, HIGGINS, *Pr. roy. Soc.* [A] **117**, 468; *C.* **1928** I, 1266. Spezifische Wärme zwischen 5° (0,4912) und 75° (0,5253 cal_{20}/g): LANG, *Pr. roy. Soc.* [A] **118**, 154; *C.* **1928** I, 2167. Zur Schmelzwärme vgl. LINARD, *Bl. Soc. chim. Belg.* **34**, 375; *C.* **1926** I, 2427; TIMMERMANS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **37**, 412; *C.* **1929** II, 522. Verdampfungswärme: 103,7 cal/g (ARBERY, GRIFFITHS, *Pr. phys. Soc. London* **36**, 308; *C.* **1925** I, 1766). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 811,0 kcal/Mol (aus den Messungen von LEMOULT, *C. r.* **143**, 748; *A. ch.* [8] **10**, 409 neu berechnet) (SWIETOSLAWSKI, POPOW, *J. Chim. phys.* **22**, 397). Verdampfungsgeschwindigkeit bei 25°: MACK, *Am. Soc.* **47**, 2473.

Schallgeschwindigkeit in Anilin bei 0°: 1742, bei 50°: 1540 m/sec (FREYER, HUBBARD, ANDREWS, *Am. Soc.* **51**, 766); bei 20,08°: 1675,7 m/sec (BUSSE, *Ann. Phys.* [4] **75**, 662).

Optische Eigenschaften. Brechungsindices für verschiedene Wellenlängen im sichtbaren und ultravioletten Gebiet bei 20° s. in Tabelle 1; Brechungsindices bei verschiedenen

Tabelle 1. Brechungsindices für verschiedene Wellenlängen bei 20°.

Wellenlänge mμ	n^{20}	Wellenlänge mμ	n^{20}	$-dn/dt \cdot 10^6$	Wellenlänge mμ	n^{20}	$-dn/dt \cdot 10^6$
309,29	1,776	340,37	1,69168	628	508,58	1,59912	525
312,83	1,757 (9)	346,70	1,68243	622	533,81	1,59432	521
325,26	1,7227	361,15	1,66581	608	537,90	1,59359	520
326,12	1,7198	365,03	1,66194	604	546,08	1,59224	519
328,24	1,7137	365,50	1,66149	604	576,94	1,58774	515
330,28	1,7100	366,35	1,66074	604	579,05	1,58749	514
334,51	1,7024	388,88	1,64333	582	587,57	1,58635	513
		398,84	1,63695	576	643,85	1,58043	508
		404,68	1,63395	571	667,82	1,57400	507
		407,80	1,63224	569			
		435,84	1,61974	551			
		441,32	1,61761	549			
		447,15	1,61559	546			
		467,82	1,60912	538	(FEUSSNER, *Z. Phys.* **45** [1927], 714).		
		471,33	1,60808	537			
		480,01	1,60577	533			
		492,19	1,60270	530			
		501,57	1,60060	527			

Temperaturen s. in Tabelle 2 (S. 48). — Absorptionsspektrum von flüssigem Anilin im sichtbaren Gebiet und im Ultrarot bis 1 μ: ELLIS, *Phys. Rev.* [2] **32**, 908, 909; *C.* **1929** I, 1419; im Ultrarot bis 2,8 μ: ELLIS, *Am. Soc.* **49**, 350; **50**, 690; bis 4 μ: BONINO, *Atti Soc. ligustica Science Lettere* **5** [1926], 287, 289; *C.* **1929** II, 1507; bis 12 μ: BELL, *Am. Soc.* **47**, 2201; zwischen 1 und 15 μ: W. W. COBLENTZ, Investigations of infra-red spectra [Washington 1905], S. 153, 159, 245. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: MARCHLEWSKI, MOROZ, *Bl.* [4] **35**, 38; in Alkohol bei Zimmertemperatur und bei 60°: PURVIS, *Pr. Cambridge phil. Soc.* **21**, 787; *C.* **1924** I, 1484; über Lichtabsorption in Alkohol vgl. ferner LEY, PFEIFFER, *B.* **54**, 375; LIFSCHITZ, Mitarb., *R.* **43**, 418; BROWN, CUMMING, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 359 T; *C.* **1927** I, 757. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Hexan: KLINGSTEDT, *C. r.* **176**, 248; *Acta Acad. Abo.* **3** [1924], Nr. 5, S. 24, 81, Tabellenanhang, S. VI; *Ph. Ch.* [B] **1**, 77, 80, 85; SCHEIBE, *B.* **59**, 2625. Ultraviolett-

Absorptionsspektrum in Äther, Methanol und Eisessig: SCH.; in Wasser: RIEGEL, BUCHWALD, *Am. Soc.* **51**, 488, 489; in Wasser und in konz. Schwefelsäure: SCH.; bei Gegenwart von Nitrobenzol in Äther: SCH., MAY, FISCHER, *B.* **57**, 1335. Absorption von Röntgenstrahlen: AURÉN, *Phil. Mag.* [6] **37**, 177; *C.* **1919** I, 795.

Tabelle 2. Brechungsindices bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur °	n_α	n_D	$n_{587,56}$	n_β	n_γ
16,5 [1])	1,58194	1,58857	—	1,60681	—
20,0 [2])	1,57944	—	1,58641	—	—
20,7 [1])	1,57941	1,58592	—	1,60422	1,62059
24,4 [3])	1,57633	—	1,58334	1,60106	1,61736
26,5 [2])	1,57611	—	1,58303	—	—
39,0 [2])	1,56975	—	1,57660	—	—
52,0 [2])	1,56319	—	1,56997	—	—
71,6 [2])	1,55264	—	1,55913	—	—
88,8 [2])	1,54358	—	1,54984	—	—
91,6 [2])	1,54200	—	—	—	—

[1]) KROLLPFEIFFER, *A.* **430**, 202, 218. — [2]) EISENLOHR, *B.* **54**, 2865, 2865 Anm. — [3]) v. AUWERS, KRAUL, *Ph. Ch.* **116**, 458.

Lichtreflexion an Anilin-Oberflächen: BHATNAGAR, SHRIVASTAVA, MITRA, *J. indian chem. Soc.* **5**, 338, 339; *C.* **1928** II, 1745. Beugungserscheinungen in Anilin-Nebeln: MECKE, *Ann. Phys.* [4] **61**, 497. Intensität und Depolarisationsgrad des Streulichts bei der Lichtstreuung in flüssigem Anilin bei 30°: KRISHNAN, *Phil. Mag.* [6] **50**, 703; *C.* **1926** I, 838; BANERJEE, *Indian J. Phys.* **2**, 56; *C.* **1928** I, 1838; zwischen 30° und 200°: RAO, *Indian J. Phys.* **3**, 25; *C.* **1929** I, 20; in Anilin-Dampf: RAMANATHAN, SRINIVASAN, *Pr. indian Assoc. Cult. Sci.* **9**, 206; *C.* **1926** II, 1930; RAO, *Indian J. Phys.* **2**, 84; *C.* **1928** I, 1838. Beugung von Röntgenstrahlen in flüssigem Anilin: SOGANI, *Indian J. Phys.* **1**, 375, Tafel XV; *C.* **1927** II, 2149; KATZ, *Z. Phys.* **45** [1927], 110; RAMAN, SOGANI, *Nature* **120**, 514; *C.* **1928** I, 471; KRISHNAMURTI, *Indian J. Phys.* **2**, 496; *C.* **1928** II, 2098; STEWART, *Phys. Rev.* [2] **33**, 892; *C.* **1929** II, 1258. Ramanspektrum: BONINO, BRÜLL, *G.* **59**, 671; DADIEU, KOHLRAUSCH, *M.* **52**, 385; *B.* **63** [1930], 260. Luminescenz bei Bestrahlung mit Kathodenstrahlen bei tiefer Temperatur: MARSH, *Soc.* **1927**, 126. Luminescenzspektrum des Dampfes bei Anregung durch Spitzenentladungen: KRAEMER, *Z. wiss. Phot.* **24**, 221; *C.* **1926** II, 1506; durch Tesla-Entladungen: McVICKER, MARSH, STEWART, *Soc.* **123**, 2155; **1926**, 17; RUSSELL, ST., *Soc.* **1929**, 2436; durch ultraviolettes Licht: NUNAN, MARSH, *Soc.* **125**, 2125.

Elektrische und magnetische Eigenschaften. Dielektrizitätskonstante zwischen 0,25° (7,418) und 174,5° (4,194): JEZEWSKI, *J. Phys. Rad.* [6] **3**, 305; *C.* **1923** III, 205; zwischen 20° (6,979) und 50° (6,295): ESTERMANN, *Ph. Ch.* [B] **1**, 154; bei 20,7°: 7,35 ($\lambda = 350$ m) (KYROPOULOS, *Z. Phys.* **40** [1926/27], 518); bei 25°: 6,85 (KOCH, *Soc.* **1928**, 279); bei 58°: 6,20 ($\lambda = 95$ m) (KERR, *Phil. Mag.* [7] **3**, 332; *C.* **1927** II, 388); beim Siedepunkt: 4,54 (GRIMM, PATRICK, *Am. Soc.* **45**, 2799). Dipolmoment (an Benzollösungen ermittelt) bei 20° (?): 1,51 D (mit M_∞) (HÖJENDAHL, *Phys. Z.* **30**, 394; *C.* **1929** II, 1898); bei 20°: 1,6 D (aus Temperaturabhängigkeit der Polarisation) (EST.), 1,55 D (mit M_∞) (HASSEL, UHL, *Ph. Ch.* [B] **8** [1930], 193), 1,52 D (mit M_D) (TIGANIK, *Ph. Ch.* [B] **14** [1931], 135). Anilintropfen werden in elektrischen Feldern bis 20 kV zerstäubt (RUFF, NIESE, THOMAS, *Ann. Phys.* [4] **82**, 632). Elektrische Leitfähigkeit bei 25°: R. MÜLLER, GRIENGL, MOLLANG, *M.* **47**, 88; KOCH, *Soc.* **1928**, 272. Magnetische Suszeptibilität: BHATNAGAR, DHAWAN, *Phil. Mag.* [7] **5** [1928], 542; MATHUR, *Phil. Mag.* [7] **6** [1928], 221; BH., LUTHER, *J. indian chem. Soc.* **6** [1929], 305. Magnetische Doppelbrechung von flüssigem Anilin: RAMAN, KRISHNAN, *Pr. roy. Soc.* [A] **113** [1927], 518.

Eigenschaften von Anilin enthaltenden Gemischen.

Mechanische und thermische Eigenschaften.

Literatur zur Löslichkeit: A. SEIDELL, Solubilities of organic compounds, 3. Aufl., Bd. II [New York 1941], S. 406—419. — Gegenseitige Löslichkeit von Wasser und Anilin bei 14,6° und 15,9°: CHÉNEVEAU, *C. r.* **174**, 817. Bei 25° enthält die wäßr. Phase 3,66, die Anilin-Phase 94,78% Anilin (HILL, MACY, *Am. Soc.* **46**, 1133, 1134). Löslichkeitsdiagramm des Systems Anilin-Wasser s. S. 49. Löslichkeit von Wasser in Anilin zwischen 15,9° (4,534) und 47,5° (6,104 g in 100 g

Lösung): APPLEBEY, DAVIES, *Soc.* **127**, 1842. Mischbarkeit mit Wasser bei verschiedenen Drucken: TIMMERMANS, *J. Chim. phys.* **20**, 506. Aufnahme von Wasser durch Anilin an feuchter Luft: PATERNÒ, *G.* **52** II, 31; *R. A. L.* [5] **31** I, 169; vgl. a. KNOWLES, *J. ind. eng. Chem.* **12**, 882. Über Herstellung von Anilin-Wasser-Emulsionen und ihre Entmischung durch Elektrolyte vgl. BHATNAGAR, *J. phys. Chem.* **25**, 736. Anilin ist mit einer 60%igen wäßrigen Lösung von Lithiumjodid bei 25° in jedem Verhältnis mischbar (GLASSTONE, BRIDGMAN, HODGSON, *Soc.* **1927**, 639). Löslichkeit in wäßr. Lösungen verschiedener anorganischer Salze bei 25° und 50°: G., BR., HO., *Soc.* **1927**, 637, 640; in wäßr. Lösungen von Kaliumferrocyanid, Ammonium- und Natriumoxalat und Natriumcitrat bei 25°: G., BR., HO., *Soc.* **1927**, 638; in wäßr. Lösungen von Natriumbutyrat, -benzoat und -salicylat bei 18°: TRAUBE, SCHÖNING, WEBER, *B.* **60**, 1810; in wäßr. Lösungen von Kaliumoleat, Natriumcopaivat und Natriumabietinat: TAMBA, *Bio. Z.* **145**, 419, 420, 421. Einfluß von Saccharose auf die Löslichkeit von Wasser in Anilin bei 20°: APPLEBEY, DAVIES, *Soc.* **127**, 1843. Löslichkeit in Petroläther vom Siedepunkt 42—62° und 80—100°: PRINS, *R.* **42**, 26; vom Siedepunkt 40—60°: DIMROTH, BAMBERGER, *A.* **438**, 109; in Alkohol bei —18°: DI., BA., *A.* **438**, 109. Mischbarkeit mit Butan, Hexan, 2.7-Dimethyl-octan (Diisoamyl), Cyclohexan und Methylcyclohexan bei verschiedenen Drucken: TIMMERMANS, *J. Chim. phys.* **20**, 505. Anilin ist mit Glycerin in jedem Verhältnis mischbar (PARVATIKER, MCEWEN, *Soc.* **125**, 1487).

Löslichkeitsdiagramm der binären Systeme mit Wasser zwischen —0,28° und —11,7°: HILL, MACY, *Am. Soc.* **46**, 1133, 1134; mit Silberperchlorat zwischen —6,6° und +88°: H., M., *Am. Soc.* **46**, 1135; mit Cyclohexan zwischen 18° und der kritischen Lösungstemperatur: BUCHNER, KLEYN, *R.* **43**, 156; zwischen —0,2° und der kritischen Lösungstemperatur: LINARD, *Bl. Soc. chim. Belg.* **34**, 374, 384; *C.* **1926** I, 2427; mit 2.4.6-Trinitro-toluol zwischen 6° und 76°: TAYLOR, RINKENBACH, *Am. Soc.* **45**, 54; mit Naphthalin zwischen 0,6° und 74,4°: WARD, *J. phys. Chem.* **30**, 1325. Löslichkeitsdiagramm der ternären Systeme mit Silberperchlorat und Wasser zwischen —58,8° und +66,6°: H., MA., *Am. Soc.* **46**, 1137—1149; mit Essigsäure und Wasser zwischen 0° und 65,4°: ANGELESCU, MOTZOC, *Bulet. Soc. chim. România* **7**, 11; *C.* **1925** II, 1126; mit Propionsäure und Wasser bei 0° und 20°: A., *Bulet. Soc. chim. România* **10**, 161; *C.* **1929** II, 1373; mit Milchsäure und Wasser bei 0° und 20°: A., *Bulet. Soc. chim. România* **7**, 74; *C.* **1926** I, 2286. Kritische Lösungstemperatur des Systems mit Wasser: 165,0° (TIMMERMANS, *J. Chim. phys.* **20**, 506); des Systems mit Butan: 63,8° (TI., *J. Chim. phys.* **20**, 505), mit Hexan: 63,8° (TI.), 65,9° (DRUCKER, *R.* **42**, 553), 70,0° (DESSART, *Bl. Soc. chim. Belg.* **35** [1926], 18); des Systems mit 2.2-Dimethyl-butan: 80,75° (VAN RISSEGHEM, *Bl. Soc. chim. Belg.* **31**, 65; *C.* **1922** III, 240); mit 2.7-Dimethyl-octan (Diisoamyl): 82,0° (TI.); mit Cyclohexan: 31,0° (TI.; DE.), 31,3° (BUCHNER, KLEYN, *R.* **43**, 156); mit Methylcyclohexan: 41,3° (TI.), 41,0° (DE.). Einfluß von Wasser, Urethan, Benzil, Benzamid und Thiocarbanilid auf die kritische Lösungstemperatur des Systems mit Hexan: DRUCKER. Kritische Lösungstemperaturen in den ternären Systemen mit Milchsäure und Wasser: ANGELESCU, *Bulet. Soc. chim. România* **7** [1925], 76; mit Phenol und Wasser, Benzoesäure und Wasser und Salicylsäure und Wasser: BOUTARIC, CORBET, *C. r.* **179**, 1320.

Lösungsvermögen von Anilin für Stickstoff bei 25° und 29° und Drucken bis ca. 3,5 Atm.: METSCHL, *J. phys. Chem.* **28**, 433; für Stickoxydul und Kohlendioxyd bei 18—36°: KUNERTH, *Phys. Rev.* [2] **19**, 517; *C.* **1923** III, 1126; für Methan bei 20° und 18 Atm.: F. FISCHER, ZERBE, *Brennstoffch.* **4** [1923], 18; für Acetylen bei 2,6°: GARELLI, *R. A. L.* [6] **2**, 122. Löslichkeit von Wasser in Anilin s. S. 48. Lösungsvermögen für Silbernitrat bei 20°: R. MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* **142**, 130; bei 25°: KOCH, *Soc.* **1928**, 279; für 1.4-Dibrom-benzol bei 0—80° und für Fluoren bei 0—100°: MORTIMER, *Am. Soc.* **45**, 634; für 2.4.6-Trinitro-m-xylol: DESVERGNES, *Ann. Chim. anal. appl.* **25** [1920], 281. Anilin löst fette Öle, Harzöle und Terpentinöle mehr oder weniger leicht, Mineralöle und Mineralöldestillate sehr schwer oder gar nicht (HOLDE, *Petr.* **18**, 853; *C.* **1922** IV, 722). Über lösende Wirkung auf Bestandteile der Steinkohle vgl. VIGNON, *A. ch.* [9] **13**, 285. Lösungsvermögen von binären Gemischen mit Essigsäure, Nitrobenzol, 4-Chlor-1-nitro-benzol, Phenol, 2-Chlor-phenol und 2- und 4-Nitro-phenol für Celluloseacetate: MARDLES, *Soc.* **125**, 2248, 2257, 2258. Einfluß auf die Löslichkeit von Kaliumsulfat in Wasser: WEBER, *Z. anorg. Ch.* **181**, 390. Fällung von Eisen(III)-sulfat-Lösung durch Anilin: KRAUSE, *Z. anorg. Ch.* **148**, 269. Anilin wirkt auf Latex als energisches Koagulationsmittel (PELIZZOLA, *C.* **1924** I, 2206).

Verteilung von Anilin zwischen Wasser und Xylol bei 25°: SMITH, *J. phys. Chem.* **25**, 224. Verteilung von Silbernitrat zwischen Wasser und Anilin bei 15—17°: FRUMKIN, KULWARSKAJA, *Z. anorg. Ch.* **138**, 279; von Essigsäure zwischen Wasser und Anilin bei 20°: ANGELESCU, MOTZOC, *Bulet. Soc. chim. România* **7** [1925], 15; von Propionsäure zwischen Wasser und Anilin bei 20°: A., *Bulet. Soc. chim. România* **10**, 162; *C.* **1929** II, 1373.

Kryoskopisches Verhalten von Anilin in Wasser und von Wasser in Anilin: PATERNÒ, *G.* **52** II, 30; *R. A. L.* [5] **31** I, 169; HILL, MACY, *Am. Soc.* **46**, 1134; APPLEBEY, DAVIES, *Soc.* **127**, 1839; LANG, *Pr. roy. Soc.* [A] **118**, 147; *C.* **1928** I, 2167. Änderung des Erstarrungspunkts beim Aufbewahren an feuchter Luft: KNOWLES, *J. ind. eng. Chem.* **12** [1920], 882. Kryoskopisches Verhalten von Benzol, Nitrosobenzol, Nitrobenzol, o- und p-Toluidin, m-Phenylendiamin und

Tabelle 3. Schmelzdiagramme binärer Systeme.

Komponente	Schmelzpunkt des Eutektikums	Anilin	
		Gew.-%	Mol-%
Äthylenbromid [1]	—27,5° bzw. —29° (metastabil)		
Benzol [2]	—28,2°		ca. 35
Nitrobenzol [2] [a]	—31°		ca. 65
3.4-Dinitro-toluol [3]	—17°	69	
3.5-Dinitro-toluol [3] [b]	—12°	93	
Vinylessigsäurenitril [4]	—94,6°	25,5	
Crotonsäurenitril [4]	—84,5°	37,2	
3-Amino-phenol [5]	—16°	85	
Wasser [6]	—11,7°	97,17	

[1]) TIMMERMANS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **37**, 416; *C.* **1929** II, 522. — [2]) LINARD, *Bl. Soc. chim. Belg.* **34**, 373, 375, 381, 388; *C.* **1926** I, 2427. — [3]) KREMANN, HÖNIGSBERG, MAUERMANN, *M.* **44**, 68, 70, 76, 79. — [4]) LAFORTUNE, *Bl. Soc. chim. Belg.* **32**, 315, 316; *C.* **1924** I, 1660; vgl. indessen LINARD, *Bl. Soc. chim. Belg.* **34**, 377. — [5]) KREMANN, HOHL, *M.* **41**, 616, 619. — [6]) HILL, MACY, *Am. Soc.* **46**, 1134; APPLEBEY, DAVIS, *Soc.* **127**, 1839; vgl. a. SCHREINEMAKERS, *Ph. Ch.* **29** [1899], 580.

[a]) Unbeständige Additionsverbindung 1:1; F: ca. —27,5° unter Zerfall in die Komponenten. — [b]) Unbeständige Additionsverbindung 1:1; F: 46° unter Zerfall in die Komponenten.

Phenylhydroxylamin in Anilin: SANDERSON, JONES, *J. Soc. chem. Ind.* **39**, 8 T; *C.* **1920** IV, 42. Kryoskopisches Verhalten von Anilin in flüssigem Ammoniak: ELLIOTT, *J. phys. Chem.* **28**, 626; in Naphthalin: WALDEN, *Izv. imp. Akad. Petrogr.* [6] **9** [1915], 4; *C.* **1925** I, 1557; in Phenol: RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* **1928**, 1776; in Alkohol + Benzol: WRIGHT, *Soc.* **127**, 2337. Kryoskopisches Verhalten von Anilin und von binären Gemischen mit Chloroform, Äther, 2-Chlor-phenol, Methylacetat und Schwefelkohlenstoff in Benzol und in Nitrobenzol: MADGIN, PEEL, BRISCOE, *Soc.* **1928**, 710.

Schmelzdiagramme binärer Systeme, die einfache Eutektika aufweisen, s. in Tabelle 3; Systeme, in denen additionelle Verbindungen auftreten, s. bei diesen (S. 65—77). Erstarrungspunkte von Gemischen mit Quecksilber(II)-acetat: MAMELI, COCCONI, *G.* **52** II, 120. Schmelzdiagramm der binären Systeme mit Tetrachlorkohlenstoff: TIMMERMANS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **37**, 417; *C.* **1929** II, 522; mit 1.4-Dibrom-benzol: SCHISCHOKIN, *Z. anorg. Ch.* **181**, 150; mit Toluol: T.; mit Benzoesäure: KREMANN, WEBER, ZECHNER, *M.* **46**, 194, 203; mit Acetanilid und mit N-Allyl-N'-phenyl-thioharnstoff: SCH., *Z. anorg. Ch.* **181**, 144, 149; *C.* **1929** I, 2957; mit m-Toluidin: LINARD, *Bl. Soc. chim. Belg.* **34**, 376, 389; *C.* **1926** I, 2427.

Dampfdrucke von binären Gemischen mit Chloroform, Benzol und Methanol bei 20°: WEISSENBERGER, SCHUSTER, LIELACHER, *M.* **46**, 303, 304; mit sek.-Butylalkohol bei verschiedenen Temperaturen: ROLAND, *Bl. Soc. chim. Belg.* **37**, 126; *C.* **1928** I, 2900; mit Aceton und Methylacetat bei 20°: W., SCH., L., *M.* **46**, 301, 302; vgl. W., HENKE, SCH., *Z. anorg. Ch.* **152**, 331; W., *Z. anorg. Ch.* **152**, 336. Flüchtigkeit mit Wasserdampf: VIRTANEN, PULKKI, *Am. Soc.* **50**, 3145; *C.* **1928** I, 167. Anilin enthaltende binäre Azeotrope s. in Tabelle 4. Kritische Temperaturen von Gemischen mit Cyclohexan: BUCHNER, KLEYN, *R.* **43**, 155.

Tabelle 4. Anilin enthaltende binäre Azeotrope.

Komponente	Kp_{760} °	Gew.-% Anilin	Komponente	Kp_{760} °	Gew.-% Anilin
Hexachloräthan [1])	176,75	34	Diisoamyläther [3])	169,55	28
α-Terpinen [2])	174	ca. 42	n-Octylalkohol [1])	183,95	83
Camphen [1])	157,5	13	o-Kresol [3])	191,25	ca. 8
1.4-Dichlor-benzol [4])	173,9	13	p-Kresol-methyläther [3])	177,03	ca. 4
Jodbenzol [4])	182,0	62	Äthylenglykol [1])	180,55	76
Inden [3])	180,35	41,5	Dimethyl-o-toluidin [3])	180,55	51,5
			Cineol [1])	174,65	30

[1]) LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **45** [1926], 173, 174, 288, 290. — [2]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** [1928], 115. — [3]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49** [1929], 18, 20, 22, 114. — [4]) L., *R.* **47**, 15, 17.

Dichte von wasserhaltigem Anilin: APPLEBEY, DAVIES, *Soc.* **1927**, 1837, 1838. Dichte von binären Gemischen mit Benzol, Toluol, Methanol und Aceton: BURROWS, JAMES, *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **59**, 227; *C.* **1927** II, 894; mit Naphthalin, α-Naphthylamin und Chinolin: KROLLPFEIFFER, *A.* **430**, 202, 212, 218; mit Methanol und Alkohol: GOLDSCHMIDT, AARFLOT, *Ph. Ch.* **122**, 373; mit Guajacol: PUSCHIN, PINTER, *Ph. Ch.* [A] **142**, 221; mit Essigsäure: POUND, RUSSELL, *Soc.* **125**, 777; POUND, *Soc.* **125**, 1564; *J. phys. Chem.* **31**, 550; mit Acetanhydrid, Benzoesäure, Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Salicylsäure und Saccharin: POUND, *J. phys. Chem.* **31**, 550—555; mit Buttersäure: POUND, R., *Soc.* **125**, 780. Dichte von ternären Gemischen mit Wasser und Ameisensäure, Essigsäure oder Buttersäure: POUND, R., *Soc.* **125**, 777—780. Volumenänderung beim Mischen von Anilin mit Tetrachlorkohlenstoff und mit 1.2-Dichlorbenzol: PEEL, MADGIN, BRISCOE, *J. phys. Chem.* **32**, 288; mit Essigsäure, mit Buttersäure und mit wäßr. Ameisensäure, Essigsäure oder Buttersäure: POUND, RUSSELL.

Viscosität der gesättigten wäßrigen Lösung: TRAUBE, WHANG, *Bio. Z.* **203**, 364; von wasserhaltigem Anilin: APPLEBEY, DAVIES, *Soc.* **127**, 1838; eines Gemisches mit gleichen Teilen Dimethylanilin zwischen 0,5° und 70°: BINGHAM, VAN KLOOSTER, KLEINSPEHN, *J. phys. Chem.* **24**, 10; von binären Gemischen mit Methanol und Alkohol: GOLDSCHMIDT, AARFLOT, *Ph. Ch.* **122**, 373, 374; mit Guajacol: PUSCHIN, PINTER, *Ph. Ch.* [A] **142**, 221; mit Essigsäure: POUND, RUSSELL, *Soc.* **125**, 777; POUND, *Soc.* **125**, 1564; *J. phys. Chem.* **31**, 550; MARDLES, *Soc.* **125**, 2248; mit Buttersäure: POUND, R., *Soc.* **125**, 780. Viscosität von ternären Gemischen aus Anilin, Wasser und Ameisensäure, Essigsäure oder Buttersäure: POUND, R.; von Lösungen von Celluloseacetat in binären Gemischen von Anilin mit Essigsäure, Phenol und 2-Chlor-phenol: MARDLES, *Soc.* **125**, 2249, 2255. Innere Reibung von binären Gemischen mit Nitrobenzol (bei 0°) und mit Phenol (bei 33°) im Grenzgebiet zwischen hydraulischer und turbulenter Strömung: KREMANN, SPRINGER, ROTH, *Ph. Ch.* **130**, 418, 419. Geschwindigkeit der Diffusion von Anilin in Alkohol, Benzol und Acetonitril bei 18,5°: MUSCHIN, FAERMANN, *Ph. Ch.* **121**, 186. Geschwindigkeit der Dialyse von Anilin und Anilin + Anilinhydrochlorid durch eine Pergamentmembran: TERADA, *Ph. Ch.* **109**, 208.

Oberflächenspannung von wäßr. Lösungen: REYNOLDS, *Soc.* **119**, 468; BARTSCH, *Koll. Beih.* **20** [1924], 7; SEITH, *Ph. Ch.* **117**, 265, 266; TRAUBE, WHANG, *Bio. Z.* **203**, 364; WEBER, *Z. anorg. Ch.* **181**, 390; vgl. a. T., SOMOGYI, *Bio. Z.* **120**, 96; von mit Wasser gesättigtem Anilin: REYNOLDS; von Lösungen in wäßr. Lithiumchlorid- und Natriumchlorid-Lösung: SEITH; von ternären Gemischen mit Wasser und Phenol: WAGNER, *Ph. Ch.* [A] **143**, 391; mit 2-Chlorphenol und Celluloseacetat: MARDLES, *Soc.* **125**, 2255. Grenzflächenspannung gegen Wasser: HARKINS, CLARK, ROBERTS, *Am. Soc.* **42**, 705; REYNOLDS; POUND, *Soc.* **123**, 583, 588; *J. phys. Chem.* **30**, 793; REHBINDER, *Bio. Z.* **187**, 23; K. H. MEYER, *Bio. Z.* **208**, 25. Grenzflächenspannung gegen wäßr. Natriumchlorid-Lösung und 1 n-Natronlauge: POUND, *J. phys. Chem.* **30**, 794, 796; Einfluß von Benzol, Butylalkohol und Phenol auf die Grenzflächenspannung gegen Wasser: MEYER. Grenzflächenspannung gegen Quecksilber: HARKINS, EWING, *Am. Soc.* **42**, 2543. Schaumbildung wäßr. Lösungen: BARTSCH, *Koll. Beih.* **20**, 5, 7; *C.* **1925** I, 2362. Einfluß einer dünnen Wandschicht von Anilin auf die Ausflußzeit von Wasser aus Capillaren: TRAUBE, WHANG, *Ph. Ch.* **138**, 111.

Adsorption des Dampfes an Tierkohle: ALEXEJEWSKI, Ж. **55**, 417. Adsorption von Anilin aus wäßr. Lösung an aktivierte Erlenholzkohle: RUFF, *Z. ang. Ch.* **38**, 1166; R., HOHLFELD, *Koll.-Z.* **36**, 33; *C.* **1925** I, 2156; an aktivierte, aschefreie Zuckerkohle: KOLTHOFF, *R.* **46**, 563; an Tierkohle: RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* **127**, 555; SCHILOW, NEKRASSOW, *Ph. Ch.* **130**, 68; Ж. **60**, 107; KOLTHOFF, VAN DER GOOT, *R.* 48, 273, 286. Adsorption an Tierkohle aus Natriumchlorid-Lösung: K., V. D. G.; aus Acetatpuffer-Lösungen: PEWSNER, *Ph. Ch.* **133**, 125. Aufnahme von Anilin aus wäßr. Lösung durch Gelatine: COOPER, MASON, *J. phys. Chem.* **32**, 871. Anilin breitet sich auf einer Quecksilber-Oberfläche aus (HARKINS, FELDMAN, *Am. Soc.* **44**, 2680). Ausbreitung auf Wasser: H., F., *Am. Soc.* **44**, 2671.

Wärmetönung beim Mischen mit Chloroform, Benzol, Methanol, Aceton und Methylacetat: WEISSENBERGER, SCHUSTER, LIELACHER, *M.* **46**, 301; mit Tetrachlorkohlenstoff und 1.2-Dichlor-benzol: PEEL, MADGIN, BRISCOE, *J. phys. Chem.* **32**, 288; mit 2-Chlor-phenol und Schwefelkohlenstoff: M., P., B., *Soc.* **1927**, 2875. Wärmetönung der Benetzung von Silica-Gel durch Anilin: PATRICK, GRIMM, *Am. Soc.* **43**, 2146.

Optische und elektrische Eigenschaften.

Die wäßr. Lösung zeigt einen starken Tyndallkegel; über ultramikroskopische Untersuchung vgl. TRAUBE, KLEIN, *Bio. Z.* **120**, 115, 116; *Koll.-Z.* **29** [1921], 236, 238. Brechungsindices von Gemischen mit Wasser und mit wäßr. Lösungen verschiedener Salze: CHÉNEVEAU, *C. r.* **174**, 817, 1021; von wasserhaltigem Anilin: APPLEBEY, DAVIES, *Soc.* **127**, 1837, 1838; von binären Gemischen mit Naphthalin, α-Naphthylamin und Chinolin: KROLLPFEIFFER, *A.* **430**, 202, 212, 218. Beugung von Röntgenstrahlen in Gemischen von Anilin mit Cyclohexan oberhalb der kritischen Lösungstemperatur: KRISHNAMURTI, *Indian J. Phys.* **3**, 340; *C.* **1929** I, 2951. Erstarrte

Borsäureschmelzen, denen wenig Anilin zugesetzt wurde, zeigen nach Ultraviolett-Bestrahlung blaues Nachleuchten (TIEDE, RAGOSS, *B.* **56**, 659).

Dielektrizitätskonstante von binären Gemischen mit Benzol, Äther und m-Kresol: KERR, *Soc.* **1926**, 2798, 2801, 2803. Elektrolyse von Silbernitrat in Anilin: MÜLLER, PINTER, PRETT, *M.* **45**, 533. Depolarisierende Wirkung bei der Elektrolyse in saurer Lösung an Platinanoden: MARIE, LEJEUNE, *J. Chim. phys.* **26**, 248.

Elektrische Leitfähigkeit von Silbernitrat in Anilin bei 25°: MÜLLER, GRIENGL, MOLLANG, *M.* **47**, 100; KOCH, *Soc.* **1928**, 274; von Anilinhydrojodid und Tetrapropylammoniumjodid in Anilin bei 25°: WALDEN, *Z. El. Ch.* **26**, 74; von Salzen des Anilins und des Trimethylphenylammoniumhydroxyds in Anilin und Anilin-Wasser-Gemischen bei 25°: GOLDSCHMIDT, JOHNSEN, OVERWIEN, *Ph. Ch.* **110**, 256; von Anilinhydrobromid und von Benzoesäure, 2-Brom-benzoesäure, 2- und 3-Nitro-benzoesäure, 3.5-Dinitro-benzoesäure und Salicylsäure in Anilin in Gegenwart von Diäthylbenzylamin, α-Picolin oder symm. Kollidin bei 25°: G., J., O., *Ph. Ch.* **110**, 256, 257. Elektrische Leitfähigkeit von binären Gemischen mit Essigsäure bei 30°: POUND, *Soc.* **125**, 1560, 1563; *J. phys. Chem.* **31**, 550; bei 21°: TSCHERBOW, *Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.* **3**, 459; *C.* **1927** I, 2634; TRIFONOW, TSCH., *C.* **1929** I, 2147; mit Acetanhydrid, Benzoesäure, Phenylessigsäure, Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Salicylsäure und Saccharin bei 30°: P., *J. phys. Chem.* **31**, 556—560; von ternären Gemischen mit Essigsäure und Wasser bei 30°: P., *Soc.* **125**, 1560, 1563. Elektrische Leitfähigkeit von binären Gemischen mit Phenol, Brenzcatechin und Hydrochinon in Alkohol bei 25°: HÖLZL, *M.* **50**, 294, 298, 307; von binären Gemischen mit verschiedenen Carbonsäuren in Methanol bei 25°: GOLDSCHMIDT, AAS, *Ph. Ch.* **112**, 439; in Alkohol bei 25°: GO., *Ph. Ch.* **99**, 131—139; HÖLZL, *M.* **47**, 128, 564, 579, 589, 760—777.

Aciditätskonstante k_W/k_b (potentiometrisch bestimmt) bei 18—18,2°: $1{,}8 \times 10^{-5}$ (MIZUTANI, *Ph. Ch.* **116**, 355; **118**, 337); bei 18—20°: $2{,}0 \times 10^{-5}$ [1]) (BRÖNSTED, DUUS, *Ph. Ch.* **117**, 302, 305, 308); bei 25°: $4{,}7 \times 10^{-5}$ (FENWICK, GILMAN, *J. biol. Chem.* **84**, 623). Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b in Wasser bei 17,5°: $3{,}1 \times 10^{-10}$ (potentiometrisch bestimmt) (PRING, *Trans. Faraday Soc.* **19**, 716; *C.* **1924** II, 1776); bei 25°: $3{,}0 \times 10^{-10}$ (potentiometrisch bestimmt) (PRING), $3{,}3 \times 10^{-10}$ (potentiometrisch bestimmt) (MYRBÄCK, *H.* **158**, 260); bei 55°: $1{,}2 \times 10^{-10}$ (berechnet aus der Geschwindigkeit der Rohrzuckerinversion) (ARNALL, *Soc.* **117**, 837). Zur elektrolytischen Dissoziationskonstante in wäßr. Lösung vgl. a. KOLTHOFF, *R.* **39**, 674. Aciditätskonstante in Methanol-Wasser-Gemischen: MIZUTANI, *Ph. Ch.* **118**, 337; KUHN, WASSERMANN, *Helv.* **11**, 29; in Alkohol-Wasser-Gemischen: MI., *Ph. Ch.* **116**, 355; in Aceton-Wasser-Gemischen: PRING, *Trans. Faraday Soc.* **19**, 717. Potentiometrische Titration mit 0,2 n-Salzsäure in alkoh. Lösung: BISHOP, KITTREDGE, HILDEBRAND, *Am. Soc.* **44**, 137.

Elektromotorische Kraft der Kette Silber / Silbernitrat in Wasser / Silbernitrat in Anilin / Silber: KOCH, *Soc.* **1928**, 274. Wärmetönung der Neutralisation durch Chlorwasserstoff in Methanol: WOLFENDEN, JACKSON, HARTLEY, *J. phys. Chem.* **31**, 859. Salzbildung mit Dicarbonsäuren in wäßr. Lösung: SABALITSCHKA, DANIEL, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **30**, 481; *C.* **1921** I, 357. Potentialdifferenzen an der Grenzfläche zwischen Anilin und wäßr.. Lösungen verschiedener Elektrolyte: FREUNDLICH, GYEMANT, *Ph. Ch.* **100**, 193; zwischen wäßr. Anilin-Lösung und Luft: FRUMKIN, DONDE, KULWARSKAJA, *Ph. Ch.* **123**, 335. Kataphorese von Anilin in Wasser: TRAUBE, KLEIN, *Koll.-Z.* **29** [1921], 243; von Wasser und wäßr. Lösungen verschiedener Elektrolyte sowie von wäßr. Methylenblau-Lösung in Anilin: GYEMANT, *Ph. Ch.* **102**, 81. Elektroendosmotisches Verhalten von Anilin: STRICKLER, MATHEWS, *Am. Soc.* **44**, 1652. Capillarelektrische Messungen an Anilin enthaltenden Gemischen: WILD, *Ph. Ch.* **103**, 18, 32; vgl. a. GYEMANT, *Ph. Ch.* **104**, 478.

Katalytische Wirkungen von Anilin.

Hemmende Wirkung von Anilin auf die Auflösung von Eisen in verd. Schwefelsäure: KNOWLTON, *J. phys. Chem.* **32**, 1585. Einfluß von Anilin und Anilin + Anilinhydrochlorid auf die Zersetzung von Nitramid: BRÖNSTED, PEDERSEN, *Ph. Ch.* **108**, 223; BR., DUUS, *Ph. Ch.* **117**, 307. Hemmende Wirkung von Anilin auf das Leuchten von Phosphor in Luft: EMELÉUS, *Soc.* **1926**, 1339. Anilin verzögert die Autoxydation von Acrolein und Furfurol (MOUREU, DUFRAISSE, BADOCHE, *C. r.* **183**, 408, 409); über Hemmung der Autoxydation trocknender Öle durch Anilin vgl. TARADOIRE, *C. r.* **182**, 62. Einfluß von Anilin auf die Entzündungstemperatur von Alkohol: WRIGHT, *Soc.* **121**, 2250; von Methylcyclohexan, Äther und Alkohol: TANAKA, NAGAI, *Pr. Acad. Tokyo* **2**, 222; *C.* **1927** I, 703; von Acetaldehyd und Benzin: EGERTON, GATES, *J. Inst. Petr. Technol.* **13**, 275, 276; *C.* **1928** II, 211; von Benzol-Benzin-Gemisch: GREBEL, *C. r.* **189**, 90; auf die langsame Verbrennung von Hexan-Luft-Gemisch bei 350°: MARDLES, *Soc.* **1928**, 876. Antiklopfwirkung: MIDGLEY, BOYD, *J. ind. eng. Chem.* **14**, 896; *C.* **1923** II, 935; EGERTON, GATES, *J. Inst. Petr. Technol.* **13**, 274, 279; *C.* **1928** II, 211. Einfluß von Anilin auf die Ketonspaltung des Acetessigesters in Acetatpuffer-Lösung bei 37°: WIDMARK, JEPPSSON, *Skand. Arch.*

[1]) Mittelwert aus Bestimmungen durch potentiometrische Messungen und Geschwindigkeitsmessungen der katalytischen Zersetzung von Nitramid und Diazoessigester.

Physiol. **42**, 47, 48; *C.* **1922** I, 526. Geschwindigkeit der Zersetzung von Acetondicarbonsäure in Anilin bei 0° und in Anilin-Wasser- und Anilin-Isopropylalkohol-Gemischen bei 50°: WIIG, *J. phys. Chem.* **32**, 963, 965, 967.

Chemisches Verhalten.

Einwirkung von Wärme und Elektrizität. Anilin wird beim Erhitzen auf 500° unter Druck nicht wesentlich verändert; es bilden sich geringe Mengen Diphenylamin, Ammoniak und harzige Produkte (IPATJEW, ORLOW, *B.* **60**, 1967). Gibt beim Überleiten über platinierte Kohle bei 300° Carbazol in mäßiger Ausbeute (ZELINSKY, TITZ, GAWERDOWSKAJA, *B.* **59**, 2593). Thermische Zersetzung in Gegenwart von Wasserstoff s. u. Beim Durchschlagen von Induktionsfunken durch Anilin (vgl. H 65) bilden sich Blausäure und teerige und kohlige Produkte; das entwickelte Gas enthält 60% Wasserstoff, 37% Methan und 3% Acetylen (FOWLER, MARDLES, *Trans. Faraday Soc.* **23**, 305; *C.* **1927** II, 1250).

Oxydation. Die Entzündungstemperatur von Anilin in Luft (vgl. E I 136) hängt stark von den Versuchsbedingungen ab; in der Literatur finden sich folgende Angaben: 568° (BERL, HEISE, WINNACKER, *Ph. Ch.* [A] **139**, 457), 620° (MASSON, HAMILTON, *Ind. eng. Chem.* **19**, 1337; **20**, 814; *C.* **1928** I, 943; II, 1986), 750° (EGERTON, GATES, *J. Inst. Petr. Technol.* **13**, 258; *C.* **1928** II, 211); TAUSZ, SCHULTE (Mitteilungen aus dem chemisch-technischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe, Heft 2 [1924], S. 29, 32) fanden in Sauerstoff 530°, in Luft 770° bis 773°. Bei der unvollständigen Verbrennung von Anilindampf in der umgekehrten Flamme entstehen Acetylen und Cyanwasserstoff (HOFMANN, WILL, *B.* **55**, 3229, 3230). Konzentrierte wäßrige Anilin-Lösungen oxydieren sich bei Belichtung unter Bildung von geringen Mengen Nitrobenzol und nicht näher untersuchten intensiv gefärbten Produkten; bei Anwendung von unreinem Anilin kann auch Phenylisocyanid(?) auftreten (KUNZ-KRAUSE, MANICKE, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **32**, 232; *C.* **1923** I, 233). Photochemische Oxydation in Gegenwart von fluorescierenden Farbstoffen: CARTER, *Biochem. J.* **22**, 578. Bei der Einw. von durchdringender Radiumstrahlung auf Anilin unter Luftzutritt erfolgt Rotbraunfärbung und geringe Zunahme der Dichte (KAILAN, *M.* **47**, 649; *C.* **1927** II, 2147). Bei mehrtägigem Kochen eines Gemisches aus Anilin und 1 Mol Anilinhydrochlorid unter Luftzutritt mit oder ohne Zusatz von Vanadiumpentoxyd bilden sich beträchtliche Mengen „Indulin" (HOFMANN, HARTMANN, KROLL, *B.* **57**, 949).

Die elektrolytische Oxydation zu Chinon (H 65) erfolgt zweckmäßig an einer Bleianode in mit Vanadiumpentoxyd versetzter schwefelsaurer Lösung unterhalb 10° (SLÁDEK, *Č. čsl. Lékárn.* **7**, 304; *C.* **1928** I, 1171; *Chem. Abstr.* **22** [1928], 4386). Die Oxydation zu Chinon läßt sich auch durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Braunstein und mit Dichromat in ca. 14%iger Schwefelsäure bei 5—10° bewirken (BYK-GULDEN-Werke, D.R.P. 369354; *Frdl.* **14**, 432). Geschwindigkeit der Oxydation von Anilin zu Anilinschwarz durch Chromschwefelsäure (H 66; E I 136) verschiedener Konzentration: PICCARD, DE MONTMOLLIN, *Helv.* **6**, 1024; die Reaktion ist autokatalytisch (P., DE M., *Helv.* **6**, 1028); sie wird durch Oxalsäure und andere mehrbasische organische Säuren beschleunigt (P., *Helv.* **6**, 1029). Oxydation von Anilin mit Bleidioxyd in Gegenwart von Triphenylmethyl s. S. 57.

Anilin gibt bei der Oxydation mit Permanganat in ammoniakalischer Lösung allein oder in Gegenwart von Kupfer Cyansäure (nachgewiesen als Harnstoff) (FOSSE, LAUDE, *C. r.* **172**, 1242), bei Gegenwart von Silbernitrat und Ammoniumchlorid geringe Mengen Blausäure (F., HIEULLE, *C. r.* **174**, 41; *C.* **1922** I, 1228). Aktivierung der Oxydation von Anilin mit Wasserstoffperoxyd in schwach essigsaurer Lösung durch Lithiumchlorid: BAUDISCH, *Bio. Z.* **106**, 137. Einw. von Wasserstoffperoxyd auf Anilinmagnesiumbromid s. S. 67. Anilin wird durch Dibenzoylperoxyd bei Siedetemperatur zu Anilinschwarz und Azobenzol oxydiert (DIETRICH, *Helv.* **8**, 152).

Reduktion. Zur Bildung von Cyclohexylamin und Dicyclohexylamin bei der katalytischen Hydrierung (E I 136) vgl. noch HIERS, ADAMS, *B.* **59**, 167. Geschwindigkeit der Hydrierung von Anilin bei Gegenwart von Platinoxyd oder kolloidem Platin unter verschiedenen Bedingungen: H., A., *B.* **59**, 164, 165. Anilin gibt mit Wasserstoff in Gegenwart von Kobaltoxyd bei 250—300° und 100 Atm. Druck fast ausschließlich Cyclohexylamin (I. G. Farbenind., D.R.P. 481984; *C.* **1929** II, 2371; *Frdl.* **16**, 668). Bei der Hydrierung in Gegenwart von Osmium(IV)-oxyd-Asbest bei 260—300° und bis zu 100 Atm. Druck bilden sich Cyclohexylamin und Dicyclohexylamin, bei manchen Versuchen auch Benzol, Cyclohexan und Cyclohexylanilin; analog, aber langsamer, verläuft die Einw. von Wasserstoff in Gegenwart von Iridiumasbest (SSADIKOW, KLEBANSKY, *B.* **61**, 133, 135). Bei der Einw. von Wasserstoff auf Anilin in Gegenwart von Aluminiumoxyd bei 440—470° und 70 Atm. Anfangsdruck bilden sich ca. 23% der theoretischen Menge Benzol neben Ammoniak und wenig Diphenylamin (IPATJEW, ORLOW, *B.* **60**, 1967). Beim Leiten von Anilin und Wasserstoff durch ein verzinntes Eisenrohr bei 760—770° entstehen Benzol und Ammoniak in ca. 80% der berechneten Menge (F. FISCHER, SCHRADER, *Brennstoffch.* **1**, 23; *C.* **1921** I, 12; F., SCH., MEYER, *Abh. Kenntnis Kohle* **5**, 424; *C.* **1922** IV, 1039).

E I 136, Z. 7 v. u. statt „2198" lies „3198".

Einwirkung von Halogenen. Anilin gibt bei der Chlorierung in Tetrachlorkohlenstoff unter verschiedenen Bedingungen 2.4.6-Trichlor-anilin in nahezu quantitativer Ausbeute (HOLLEMAN, *R.* **39**, 739; DAVIES, POOLE, *Soc.* **1927**, 1123; BROWN, CUMMING, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 355 T; *C.* **1927** I, 757); 2.4.6-Trichlor-anilin bildet sich auch bei der Chlorierung in konz. Salzsäure bei 35—40° als Hauptprodukt (ERDÉLYI, *C.* **1929** II, 2177). Leitet man Chlor durch siedendes Anilin, so erhält man neben wenig 2.4.6-Trichlor-anilin einen in verd. Salzsäure löslichen, blauen, rot fluorescierenden Fluorindinfarbstoff und einen in verd. Salzsäure unlöslichen blauen Farbstoff der Zusammensetzung $C_{36}H_{26}N_6Cl_2 + 2\,HCl$ (S. 78) (B., C.). Beim Chlorieren einer mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung von Anilin in Benzol bis zur völligen Lösung des Anilinhydrochlorids entsteht 2.4.4.5.6.6-Hexachlor-3-chlorimino-cyclohexen-(1) oder 1.3.3.5.5.6-Hexachlor-4-chlorimino-cyclohexen-(1) (Formel I oder II; E II 7, 55); chloriert man eine mit Chlorwasserstoff gesättigte Lösung in Chlorbenzol unter Erwärmen bis auf 100°, so erhält man

I. $Cl_2C\langle{}^{CHCl\cdot CCl_2}_{CH = CCl}\rangle C:NCl$ II. $ClC\langle{}^{CHCl\cdot CCl_2}_{CH \quad CCl_2}\rangle C:NCl$ III. $Cl_2C\langle{}^{CHCl\cdot CCl_2}_{CHCl\cdot CCl_2}\rangle C:NCl$ (?)

2.2.3.4.4.5.6.6 (?)-Oktachlor-cyclohexanon-(1)-chlorimid (Formel III; E II 7, 11) (DURAND, HUGUENIN & Co., D.R.P. 400254; *C.* **1925** I, 300; *Frdl.* **14**, 381). Bei langsamem Eintragen eines Gemisches aus 10 g Anilin und 20 cm^3 Äther in eine Lösung von 45 g Sulfurylchlorid (vgl. H 67; E I 137) in 250 cm^3 trockenem Äther bilden sich 4-Chlor-anilin, 2.4-Dichlor-anilin und 2.4.6-Trichlor-anilin in je etwa 30%iger Ausbeute (ELLER, KLEMM, *B.* **55**, 219). Bei langsamem Erwärmen von Anilin mit Sulfurylchlorid in Benzol oder besser von Anilinhydrochlorid mit Sulfurylchlorid und wenig Benzol auf 70° entsteht 2.4.6-Trichlor-anilin als Hauptprodukt (E., KL., *B.* **55**, 221). Anilin gibt mit ca. 2 Mol N-Chlor-acetanilid in siedendem Benzol 2.4-Dichloranilin (KHARASCH, *Am. Soc.* **43**, 1893).

Bei der Umsetzung von Anilin mit Brom in siedendem Tetrachlorkohlenstoff entstehen 4-Brom-anilin, 2.4-Dibrom-anilin, ein bei 71° schmelzendes Dibromanilin (?), dessen Acetylderivat bei 119° schmilzt, 2.4.6-Tribrom-anilin und andere Produkte (BROWN, CUMMING, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 357 T; *C.* **1927** I, 757). Die Einw. von Brom auf Anilin in sehr verdünnter wäßriger Lösung verläuft außerordentlich rasch (FRANCIS, HILL, JOHNSTON, *Am. Soc.* **47**, 2213). Ausbeuten an 2.4.6-Tribrom-anilin bei der Einw. von 0,15—3 Mol Brom auf Anilin in wäßr. Lösung: F., H., J., *Am. Soc.* **47**, 2213; F., *Am. Soc.* **47**, 2595. Relative Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Einw. von Brom auf Gemische aus Anilin und anderen mit Brom reagierenden Stoffen (z. B. Phenol, 3-Amino-benzoesäure): F., H., J., *Am. Soc.* **47**, 2221, 2223, 2225—2227; vgl. F., *Am. Soc.* **48**, 1633. Einw. von Brom und Salpetersäure s. S. 55.

Bei der Einw. von Natriumjodid und p-Toluolsulfonsäure-dichloramid (Dichloramin T) in Eisessig erhält man je nach den Mengenverhältnissen 4-Jod-anilin oder 2.4.6-Trijod-anilin (BRADFIELD, ORTON, ROBERTS, *Soc.* **1928**, 783). Zersetzung von Jodstärke durch Anilin: OLSSON, *H.* **117**, 96.

Einwirkung von Stickstoffverbindungen. Reaktion mit Natriumammonium s. S. 56. Beim Erhitzen von Anilinhydrochlorid mit 1 Mol Hydroxylaminhydrochlorid und wenig Wasser auf 130—180° entstehen Indulin 3 B (Formel IV; Syst. Nr. 3766) und andere, nicht näher untersuchte Indulinfarbstoffe (HOFMANN, HARTMANN, KROLL, *B.* **57**, 947). Über Bildung von Indulinen durch Schmelzen von Anilinhydrochlorid mit Hydrazinhydrochlorid vgl. HO., HA., KR., *B.* **57**, 950. Anilin reagiert mit Sulfoperamidsäure $H_2N\cdot O\cdot SO_3H$ (Hydroxylamin-O-sulfonsäure) unter verschiedenen Bedingungen unter Bildung von Phenylhydrazin (SOMMER, SCHULZ, NASSAU, *Z. anorg. Ch.* **147**, 154; S., SCH., D.R.P. 338609; *C.* **1921** IV, 586; *Frdl.* **13**, 203).

IV. $C_6H_5\cdot NH$, $NH\cdot C_6H_5$, $NH\cdot C_6H_5$, N, N, Cl, C_6H_5

V. NH_2 NH_2 $C_6H_4\cdot S\cdot S\cdot C_6H_4$ — 2.2'-Diamino-diphenyldisulfid

VI. $H_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot S\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ — 4.4'-Diamino-diphenyldisulfid

Geschwindigkeit der Diazotierung (H 68; E I 137) in salzsaurer Lösung bei 0°: BÖESEKEN, BRANDSMA, SCHOUTISSEN, *Versl. Akad. Amsterdam* **28**, 944; *C.* **1920** III, 617. Zur Wärmetönung der Diazotierung (vgl. E I 137) vgl. noch SWIETOSLAWSKI, *Roczniki Chem.* **5**, 217, 229; *C.* **1926** II, 2882. Das Nitrat gibt bei der Einw. von 2 Mol Titantrichlorid und 3 Mol Salzsäure in verdünnter wäßriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ Benzoldiazoniumchlorid (KNECHT, *Soc.* **125**, 1538). Beim Leiten von Stickoxyden in eine wäßr. Lösung von Anilinhydrochlorid und nachfolgenden Erwärmen auf dem Wasserbad bildet sich 2.4-Dinitro-phenol (RINKES, *R.* **46**, 506; vgl. VARMA, KRISHNAMURTHY, *J. indian chem. Soc.* **3**, 325; *C.* **1927** I, 1433).

Anilin gibt beim Kochen mit Lithiumnitrat in Acetanhydrid 4-Nitro-acetanilid (BACHARACH, *Am. Soc.* **49**, 1526). Wird bei mehrtägigem Erwärmen mit Äthylnitrat auf 70°, bei 24-stdg. Erwärmen mit Butylnitrat auf 100° oder 8-stdg. Erwärmen mit Isoamylnitrat auf 100° in Anilinnitrat umgewandelt; bei der Reaktion mit Butylnitrat entsteht auch Butylanilin (RYAN, CASEY, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* **19**, 102; *C.* **1929** II, 1913). Bei der zu Phenylnitramin führenden Umsetzung mit Äthylnitrat und Natrium in Äther (vgl. H 69) wird das Natrium zweckmäßig durch Kaliumäthylat-Lösung ersetzt (BAMBERGER, *B.* **53**, 2322). Beim Eintragen von Anilin in ein Gemisch aus Brom und konz. Salpetersäure und nachfolgenden längeren Erwärmen auf dem Wasserbad bilden sich nicht näher beschriebene Bromnitromethane und geringe Mengen Bromanil (E II 7, 585) (DATTA, CHATTERJEE, *Am. Soc.* **45**, 482).

Einwirkung von Schwefel und Schwefelverbindungen. Die Einw. von Schwefel auf Anilin (H 69; E I 137) ist von HODGSON (*Soc.* **125**, 1855—1858; *J. Soc. Dyers Col.* **40** [1924], 330—337) erneut untersucht worden; hiernach entstehen je nach den Bedingungen sehr verschiedenartige Produkte (s. die Formeln V—XI): Bei gelindem Kochen von 100 g Anilin mit 35 g Schwefel (= 1 Mol Anilin, 1 Atom Schwefel) bilden sich nach 14 Stdn. die Disulfide V und VI im Verhältnis 2:1 neben geringen Mengen der Monosulfide VIII und IX; bei 32-stdg. Kochen nimmt die Bildung von VIII und IX zu, die Bildung von V und VI ab; bei wochenlangem Kochen erhält man ausschließlich ein grünes, amorphes, in Säuren, Natriumsulfid-Lösung und organischen Lösungsmitteln unlösliches Produkt. Einw. von überschüssigem Anilin auf Schwefel bei Siedetemperatur ergibt nach 14 Stdn. ein Gemisch von VI, VIII und IX, nach 60 Stdn. ausschließlich nicht näher bezeichnete Monosulfide. Erhitzt man 60 cm³ Anilin (2 Mol) mit 32 g Schwefel (3 Atome) kurze Zeit auf höchstens 190°, so bildet sich überwiegend V; 16-stdg. Kochen ergibt die Phenthiazin-Derivate X und XI; bei 48-stdg. Kochen wird nur XI erhalten. Bei der Einw. von Bleioxyd auf das aus äquivalenten Mengen Anilin und Schwefel bei 150—160° erhaltene Produkt (vgl. MERZ, WEITH, *B.* **4**, 386; H 69) entstehen nach HODGSON (*Soc.* **125**, 1856) die Sulfide VI, VII, VIII und IX. Überführung von Anilin in Harze durch Erhitzen mit Schwefel s. S. 64.

VII.	VIII.	IX.
2.2'-Diamino-diphenylsulfid	2.4'-Diamino-diphenylsulfid	4.4'-Diamino-diphenylsulfid

X. [4-Amino-phenyl]-[phenthiazinyl-(2)]-disulfid (?)

XI. [4-Amino-phenyl]-[phenthiazinyl-(2)]-sulfid (?)

Anilin reagiert mit flüssigem Schwefelwasserstoff unter Bildung eines krystallinen Produkts, das Schwefelwasserstoff entwickelt und in ein rotes, zersetzliches Öl übergeht (BORGESON, WILKINSON, *Am. Soc.* **51**, 1455; vgl. QUAM, *Am. Soc.* **47**, 105). Beim Erwärmen von Anilin oder Anilinhydrochlorid mit überschüssigem Dischwefeldichlorid S_2Cl_2 (vgl. H 69) ohne Lösungsmittel oder in Eisessig, Benzol oder Ligroin auf 50—75° oder in Solventnaphtha auf 70—100° entsteht die Verbindung der Formel XII bzw. XIII[1]) (Syst. Nr. 4401) (CASSELLA & Co., D. R. P. 360690, 367344; *C.* **1923** II, 190, 572; *Frdl.* **14**, 908, 912). Bei der Einw. von 3 Mol Anilin auf 1 Mol Dischwefeldichlorid in Äther bei —10° bildet sich „N-Dithiophenylamin" (S. 78) (COFFEY, *R.* **40**, 748). Anilin gibt beim Erhitzen mit überschüssiger Chlorsulfonsäure auf 150—160° 2-Amino-benzol-trisulfonsäure-(1.3.5) und geringe Mengen des entsprechenden Trichlorids; beim Erhitzen mit überschüssigem Natriumchlorsulfonat (Chlorsulfonsäure + Natriumchlorid) bildet sich das Trichlorid in guter Ausbeute (LUSTIG, KATSCHER, *M.* **48**, 90, 91). Einw. von Sulfurylchlorid (H 67; E I 137) s. S. 54. Die Reaktion mit Sulfamidsäure (vgl. H 70) ergibt bei kurzem Kochen (PAAL, JÄNICKE, *B.* **28** [1895], 3161) oder bei 2-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad (QUILICO, *G.* **56**, 624) das Ammoniumsalz der Phenylsulfamidsäure; bei 2-stdg. Kochen von Sulfamidsäure mit Anilin entsteht das Ammoniumsalz der Sulfanilsäure (QU.). Vgl. a. die Reaktionen mit Dimethylsulfamidsäuremethylbetain und „N-Pyridiniumsulfonsäure", S. 63. Einw. von Sulfoperamidsäure (Hydroxylamin-O-sulfonsäure) s. S. 54.

[1]) Zur Formulierung vgl. v. WEINBERG, *B.* **63** A [1930], 121; CASSELLA & Co., D.R.P. 487849; *C.* **1930** I, 2632; *Frdl.* **16**, 465; H. E. FIERZ-DAVID, Künstliche organische Farbstoffe, Ergänzungsband [Berlin 1935], S. 25.

Einwirkung weiterer anorganischer Reagentien. Konz. Selensäure reagiert mit Anilin explosionsartig (J. MEYER, WAGNER, *B.* **55**, 1222). Das beim Erwärmen von Anilin mit Triphosphornitrilchlorid $(PNCl_2)_3$ entstehende Produkt ist nicht monomeres, sondern trimeres Phosphorsäure-dianilid-nitril (SCHENCK, *B.* **60**, 160). Bei der Einw. von Tetraphosphornitrilchlorid $(PNCl_2)_4$ auf Anilin in Benzol bildet sich das entsprechende tetramere Phosphorsäure-dianilid-nitril (Syst. Nr. 1667) (SCHE.; vgl. SCHE., RÖMER, *B.* **57**, 1348). Anilin vereinigt sich mit Arsentrichlorid in Heptan bei 0° zu der Verbindung $3\,C_6H_7N + AsCl_3$ (S. 69) (SCHMIDT, *Am. Soc.* **43**, 2450, 2451; vgl. SCHIFF, *C. r.* **56** [1863], 1095; LEEDS, *Am. Soc.* **3** [1881], 137). Bei mehrtägigem Kochen von Anilin mit Arsentrichlorid und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Sodalösung entsteht „Phenarsazinoxyd" $HN{<}{C_6H_4 \atop C_6H_4}{>}As \cdot O \cdot As{<}{C_6H_4 \atop C_6H_4}{>}NH$ (Syst. Nr. 4720) (SCHMIDT, *Am. Soc.* **43**, 2452). Anilin gibt mit Wismuttrichlorid bei mehrtägigem Erhitzen auf 190° geringe Mengen Diphenylamin und blaugefärbte Produkte (CHALLENGER, RIDGWAY, *Soc.* **121**, 112).

Die Umwandlung von Anilin in Mononatriumanilid (vgl. H 71) erfolgt auch bei längerer Einw. von Natriumammonium in flüssigem Ammoniak im Autoklaven bei Zimmertemperatur (PICON, *C. r.* **175**, 1213; *Bl.* [4] **33**, 90). Beim Leiten von Anilin-Dampf über Magnesiumpulver bei 370—380° entsteht Magnesiumdianilid $(C_6H_5 \cdot NH)_2Mg$ (S. 67) (TERENTJEW, *Bl.* [4] **35**, 1164). Magnesium, das durch Behandlung mit Jod aktiviert wurde, wirkt auf Anilindampf schon bei 230—240°, auf flüssiges Anilin schon bei 130—140° ein (T., *Z. anorg. Ch.* **162**, 352; Ж. **60**, 93). Einw. von Magnesium auf Anilin in Gegenwart von Natriumamid: BASF, D.R.P. 287601; *C.* **1915** II, 992; *Frdl.* **12**, 123. Die Angaben von CHAUDHURI (*Soc.* **117**, 1082) über Bildung von Boranilid $C_6H_5 \cdot NH \cdot BO$ beim Erhitzen von Anilin mit Borsäure und Zinkchlorid auf 135—140° sind wahrscheinlich unzutreffend; KINNEY, PONTZ (*Am. Soc.* **57** [1935], 1128) erhielten bei einer Wiederholung des Versuches auch unter etwas anderen Bedingungen das Salz $2\,C_6H_7N + ZnCl_2$ (S. 67). Anilin reagiert mit Aluminiumchlorid unter Bildung einer in neutralen Lösungsmitteln unlöslichen Additionsverbindung (?) (COOK, CHAMBERS, *Am. Soc.* **43**, 339). Liefert mit Quecksilber(II)-chlorid (vgl. H 71) in Gegenwart von Natriumdicarbonat in wäßr. Alkohol Anilin-N-quecksilberchlorid (S. 68) (NEOGI, CHATTERJI, *J. indian chem. Soc.* **5**, 228; *C.* **1928** II, 983). Gibt mit 1 Mol Quecksilber(II)-acetat (vgl. H 71; E I 137) ohne Lösungsmittel oder besser in Methanol + Eisessig bei Zimmertemperatur die Verbindung $C_6H_5 \cdot NH \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 + CH_3 \cdot CO_2H$ (S. 68) (ALBERT, SCHNEIDER, *A.* **465**, 259, 268). Einw. von Kupfer(II)-chlorid, Quecksilber(II)-chlorid und Chrom(III)-chlorid auf Anilin-N-magnesiumbromid s. S. 67.

Beispiele für die Einwirkung organischer Verbindungen auf Anilin.

Einwirkung von Kohlenwasserstoffen und ihren Halogen-, Nitroso- und Nitro-Derivaten. Anilin gibt beim Erhitzen mit Methylenchlorid auf 120—125° und Umsetzen des Reaktionsprodukts mit Anilinhydrochlorid, Eisen(II)-chlorid und Nitrobenzol bei 160—180° Parafuchsin (Höchster Farbw., D.R.P. 397823; *C.* **1924** II, 2425; *Frdl.* **14**, 720). Gibt beim Erwärmen mit Tetrachlorkohlenstoff (vgl. H 73; E I 137) und Kupferpulver auf 80—85° 2-Amino-benzoesäure-[N.N'-diphenyl-amidin] und 4-Amino-benzoesäure-[N.N'-diphenyl-amidin] (SHAH, *J. indian Inst. Sci.* **7**, 209; *C.* **1925** I, 659). Beim Erhitzen mit Bromoform und Kupferpulver auf 125—130° entsteht ein Gemisch aus Paraleukanilin (?) und Pararosanilin (SHAH, *J. indian Inst. Sci.* **7**, 217; *C.* **1925** I, 659). Kondensiert sich mit Trichlornitrosomethan in Alkohol + Eisessig bei 0° zu Phenylimino-benzolazo-chlormethan (Syst. Nr. 2092) (PRANDTL, SENNEWALD, *B.* **62**, 1768). Beim Erwärmen von 1.4-Dibrom-butan mit überschüssigem Anilin auf dem Wasserbad bildet sich N-Phenyl-pyrrolidin; bei Anwendung von 1.4-Dibrom-buten-(2) erhält man 1.4-Dianilino-buten-(2) und andere Produkte (v. BRAUN, LEMKE, *B.* **55**, 3556). Anilin gibt beim Erhitzen mit 2.3-Dibrom-butan auf 150—160° dl-2.3-Dianilino-butan und geringere Mengen Meso-2.3-dianilino-butan (MORGAN, SKINNER, *Soc.* **127**, 1734; M., HICKINBOTTOM, BARKER, *Pr. roy. Soc.* [A] **110**, 517; *C.* **1926** I, 2797; vgl. TRAPESONZJANZ, *B.* **25** [1892], 3280).

Die Bildung von 4-Methyl-chinolin (Lepidin) beim Überleiten von Anilindampf und Acetylen über Aluminiumoxyd (E I 137) konnte später nicht mehr reproduziert werden (TSCHITSCHIBABIN, OPARINA, *B.* **60**, 1873 Anm. 2). Anilin gibt mit Acetylen beim Leiten über Zinkchlorid-Bimsstein bei 300—320° oder über Eisenchlorid-Bimsstein bei 350° 2-Methyl-chinolin (Chinaldin) (I. G. Farbenind., D.R.P. 495337; *Frdl.* **16**, 705); 2-Methyl-chinolin entsteht auch neben anderen Produkten beim Behandeln von Anilin mit Acetylen in Gegenwart von Quecksilber(II)-sulfat in 40%iger Schwefelsäure bei 60° oder in wäßr. Lösungen von Phenolsulfonsäure oder Toluolsulfonsäure; die Reaktion wird durch Aceton beschleunigt (VOGT, NIEUWLAND, *Am. Soc.* **43**, 2077). Leitet man Anilindampf und mit Kohlendioxyd verdünntes Acetylen bei 700° durch ein Eisenrohr, so bildet sich Indol als Hauptprodukt (bis zu 34% der theoretischen Menge) neben Benzol, geringeren Mengen Carbazol und wenig Naphthalin, β-Naphthylamin, Pyrrol und Chinolin (MAJIMA, UNNO, ONO, *B.* **55**, 3856). Beim Leiten von Acetylen durch ein Gemisch aus 2 Tln. Anilin und 1 Tl. Schwefel bei 150° erhält man Dithiooxanilid (S. 166) (CONSONNO, CRUTO, *G.* **51** I, 181).

Anilin gibt mit Chlorbenzol in Gegenwart von Natronkalk bei 280—370° unter Druck Diphenylamin (KARPUCHIN, *C.* **1929** II, 1656; *Chem. Abstr.* **23** [1929], 1627). Diphenylamin bildet sich auch beim Erhitzen von Anilin mit Chlorbenzol und (mit Wasserstoff bei 500° vorbehandeltem) Aluminium auf 180—200° (RAY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* **5**, 107; *C.* **1928** I, 2371). Angaben über Bildung von Diphenylamin durch Umsetzung von Anilin mit Brombenzol in Gegenwart von Kupfer(I)-jodid und Kaliumcarbonat (GOLDBERG, D.R.P. 187870; H 72) konnten nicht bestätigt werden (QUICK, *Am. Soc.* **42**, 1042). Anilin gibt mit 3 Mol Phenyljodidchlorid in wasserfreiem Pyridin unter Kühlung eine Verbindung $C_{24}H_{20}NCl_4I_3$ (S. 78) und ein schwarzviolettes, Chlor und Jod enthaltendes Produkt, das sich bei 171° zersetzt (PIERONI, *G.* **51** I, 47). Beim Erhitzen von Anilin mit $^1/_3$ Mol Nitrobenzol (vgl. H 74) in konz. Schwefelsäure erhält man einen den Nigrosinen oder Indulinen nahestehenden schwarzen Farbstoff (BUCHERER, D.R.P. 454044; *Frdl.* **16**, 3023). Geschwindigkeit der Reaktionen mit 4-Chlor-1-nitro-benzol (vgl H 74), mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (vgl H 75) und mit Pikrylchlorid (vgl. CLEMM, *B.* **3** [1870], 126) in Alkohol bei 7° und bei Siedetemperatur: LINKE, *B.* **56**, 851; mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol, 4-Brom-1.3-dinitro-benzol, 4-Jod-1.3-dinitro-benzol, Pikrylchlorid, Pikrylbromid und Pikryljodid in Alkohol bei 50°: RHEINLANDER, *Soc.* **123**, 3108. Als primäres Produkt der Reaktion mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol tritt eine additionelle Verbindung (S. 71) auf (I. G. Farbenind., D.R.P. 459548; *C.* **1928** II, 1617; *Frdl.* **16**, 333).

Geschwindigkeit der Reaktionen mit Benzylchlorid (vgl. H 72) und 4-Nitro-benzylchlorid (vgl. H 75) in Alkohol bei 35°, 40° und 45°: PEACOCK, *Soc.* **125**, 1977; mit Benzylchlorid, 3-Nitrobenzylchlorid (vgl. H 75) und 4-Nitro-benzylchlorid in Methanol bei 35° und 45°: P., *Soc.* **127**, 2179. Einfluß von Jod und Natriumacetat auf die Bildung von Benzylanilin und Dibenzylanilin aus Anilin und Benzylchlorid: DESAI, *J. indian Inst. Sci.* **7**, 237; *C.* **1925** I, 1298. Einfluß von Bogenlicht auf die Umsetzung mit Benzylchlorid in Benzol: PLISSOFF, *G.* **59**, 204. Anilin reagiert in siedendem absolutem Alkohol mit 6-Chlor-2.3-dinitro-toluol unter Bildung von 3-Chlor-6-nitro-2-methyl-diphenylamin (MORGAN, JONES, *Soc.* **119**, 190), mit 2-Chlor-3.4-dinitro-toluol unter Bildung von 2-Chlor-6-nitro-3-methyl-diphenylamin (M., GLOVER, *Soc.* **119**, 1704), mit 6-Chlor-3.4-dinitro-toluol unter Bildung von 4-Chlor-6-nitro-3-methyl-diphenylamin (M., J., *Soc.* **119**, 190). Vereinigt sich mit β-Nitro-styrol zu 2-Nitro-1-anilino-1-phenyl-äthan (WORRALL, *Am. Soc.* **49**, 1602). Gibt bei der Oxydation mit Bleidioxyd in Gegenwart von Triphenylmethyl und Natriumsulfat in absol. Äther unter Luftabschluß α-Anilino-triphenylmethan (GOLDSCHMIDT, WURZSCHMITT, *B.* **55**, 3218).

Einwirkung von Oxy-Verbindungen und deren Derivaten und Schwefelanalogen. Methylierung unter Bildung von Methylanilin und Dimethylanilin (vgl. H 75; E I 138) erfolgt auch beim Leiten von Anilin und Methanol über Silicagel bei 362—375° (BROWN, REID, *Am. Soc.* **46**, 1838) oder über Thoriumoxyd-Asbest bei 410—430° (ROY, *J. indian chem. Soc.* **5**, 385; *C.* **1928** II, 1431). Analog verlaufen die Reaktionen mit Äthylalkohol in Gegenwart von Aluminiumoxyd bei 350—380° (MAILHE, DE GODON, *C. r.* **172**, 1418) und mit Äthyl-, Propyl- und Butylalkohol in Gegenwart von Silicagel bei 385—400° (BR., R.). Anilin gibt mit Methanol beim Leiten über Kieselsäure bei 300—320° überwiegend Methylanilin (E. SMOLENSKI, K. SMOLENSKI, *C.* **1923** III, 204), bei 350° hauptsächlich Methylanilin und p-Toluidin (INOUE, *Bl. chem. Soc. Japan* **1**, 158; *C.* **1926** II, 2032). Beim Leiten von Anilin und Methanol über Aluminiumoxyd oder Kaolin erhält man bei 300° überwiegend Dimethylanilin, bei höheren Temperaturen außerdem zunehmende Mengen p-Toluidin, m-Xylidin und Mesidin (E. SM., K. SM.). Bei Anwendung von japanischer saurer Erde als Katalysator bildet sich bei 250° vorwiegend Methylanilin, bei 350° vorwiegend p-Toluidin, neben höhermethylierten Produkten (INOUE). Anilinhydrochlorid gibt bei 8-stdg. Erhitzen mit 2,2 Mol Äthylalkohol auf 150° unter Druck, besonders in Gegenwart von Kaliumjodid und Zinkchlorid, überwiegend Äthylanilin (vgl. H 76); bei 8-stdg. Erhitzen mit 10 Mol Alkohol auf 175—180° in Gegenwart von Natriumbromid, Calciumchlorid und Kupfer(II)-chlorid entsteht Diäthylanilin (vgl. H 76) als Hauptprodukt (JOHNSON, HILL, DONLEAVY, *J. ind. eng. Chem.* **12**, 639, 640, 641; *C.* **1920** III, 915). Beim Erhitzen von Anilin mit Aluminiumäthylat im Rohr auf 350° erhält man Äthylanilin als einziges Reaktionsprodukt in guter Ausbeute (LAZIER, ADKINS, *Am. Soc.* **46**, 741, 743); über Bildung weiterer Monoalkylaniline durch Einw. von Aluminiumalkylaten vgl. L., A., *Am. Soc.* **46**, 744. Äthylanilin entsteht auch beim Erhitzen von Aluminiumanilid mit Alkohol auf 275° (L., A.). Anilin gibt bei 6-stdg. Erhitzen mit ca. 1 Mol Butylalkohol (vgl. E I 138) in Gegenwart von 0,5 Mol Zinkchlorid im Autoklaven auf 180—200° Butylanilin als Hauptprodukt (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **117**, 125); bei 24-std. Erhitzen mit Butylalkohol und Zinkchlorid auf 230—240° erhält man 4-Amino-1-butyl-benzol als Hauptprodukt neben 4-Amino-1.3-dibutyl-benzol, wenig 4-Butylamino-1-butyl-benzol und anderen Produkten (R., H., *Soc.* **117**, 110, 123). Bei 60-stdg. Erhitzen mit dl-sek.-Butylalkohol in Gegenwart von Zinkchlorid im Rohr auf 180° entstehen inaktives 4-Amino-1-sek.-butylbenzol und andere Produkte (R., H., *Soc.* **117**, 119).

Anilin gibt mit Chlorsulfonsäure-methylester in Gegenwart von Calciumhydroxyd bei 0° Dimethylanilin und geringere Mengen Methylanilin sowie Phenylsulfamidsäure und Methyl-

phenylsulfamidsäure, die bei nachfolgender Hydrolyse mit verd. Salzsäure Anilin und Methylanilin liefern; reagiert analog mit Chlorsulfonsäure-äthylester in Gegenwart von Calciumhydroxyd oder Calciumcarbonat (TRAUBE, *Z. ang. Ch.* **38**, 442). Die Umsetzung mit Chlorsulfonsäuremethylester in verd. Natronlauge bei ca. 20° ergibt überwiegend Phenylsulfamidsäure und Methylphenylsulfamidsäure und nur wenig Methylanilin und Dimethylanilin, während die Umsetzung mit Chlorsulfonsäure-äthylester durch Erhöhung der Reaktionstemperatur nicht wesentlich beeinflußt wird (T.). Beim Kochen einer Lösung von Monoisobutylsulfat in Anilin entsteht das Anilinsalz der Phenylsulfamidsäure (POPELIER, *Bl. Soc. chim. Belg.* **35**, 273; *C.* **1927** I, 268). Einw. von Äthylnitrat, Butylnitrat und Isoamylnitrat s. S. 55.

Anilin gibt beim Erhitzen mit Schwefelsäure-mono-[β-chlor-äthylester] und Bariumcarbonat β-Anilino-äthylschwefelsäure $C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot SO_3H$ (S. 107) (SAUNDERS, *Soc.* **121**, 2671). Liefert beim Kochen mit etwa gleichen Mengen Trimethylenchlorhydrin und wasserfreier Soda ca. 68% [γ-Oxy-propyl]-anilin und ca. 25% Bis-[γ-oxy-propyl]-anilin (RINDFUSZ, HARNACK, *Am. Soc.* **42**, 1723). Bei der Oxydation eines Gemisches aus Anilin und 3.4-Dioxy-toluol (Homobrenzcatechin) mit Silberoxyd in Eisessig entsteht x-Dianilino-4-methyl-benzochinon-(1.2)-monoanil (Syst. Nr. 1874) (PUGH, RAPER, *Biochem. J.* **21**, 1378).

Einwirkung von Oxo-Verbindungen, Oxy-oxo-Verbindungen und ihren Derivaten. Geschwindigkeit der Reaktion von Anilin mit verschiedenen Aldehyden und Ketonen bei 30°: ODDO, TOGNACCHINI, *G.* **52** II, 357—361. Überführung in Harze durch Kondensation mit Aldehyden s. S. 64. — Gleichgewicht der Reaktion mit Formaldehyd (vgl. H 78; E I 138) in wäßr. Lösung: EULER, SVANBERG, *Fermentf.* **4**. 45; *C.* **1920** III, 639. Trägt man 15 cm³ 35%ige Formaldehyd-Lösung (1,5 Mol) in eine siedende Lösung von 10 g Anilin (1 Mol) und 15,7 g 25%iger Salzsäure in 400 cm³ Wasser ein und fällt die wäßr. Lösung des Reaktionsprodukts mit Ammoniak, so erhält man eine (nicht näher untersuchte) schwach gelbliche amorphe Base, die sich bei 130° zersetzt, ohne zu schmelzen (Chem. Fabr. Pharma, D.R.P. 406218; *C.* **1925** I, 1658; *Frdl.* **14**, 362). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoh. Lösung von Anilin und Formaldehyd entsteht eine Verbindung $C_{15}H_{16}N_2S$ (Krystalle aus Alkohol; F: 107°; löslich in organischen Lösungsmitteln); bei Anwendung von Selenwasserstoff entsteht eine Verbindung $C_{15}H_{16}N_2Se$ (Krystalle; F: 116°; löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Äther) (LEVI, *R. A. L.* [6] **9**, 792, 795).

Anilin gibt bei Einw. von Acetaldehyd (vgl. H 79) bei 0° und nachfolgendem Erhitzen des Reaktionsprodukts mit 5 n-Salzsäure 2-Methyl-chinolin (Chinaldin) und 2-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (Tetrahydrochinaldin) (JONES, EVANS, *Soc.* **99** [1911], 339). Läßt man käuflichen, ca. 75%igen Acetaldehyd auf ein Gemisch aus Anilin und konz. Salzsäure anfangs bei 0°, dann in Gegenwart von Zinkchlorid bei Siedetemperatur einwirken, so erhält man Chinaldin neben geringeren Mengen Äthylanilin, Butylanilin und 2-Methyl-6-äthyl-chinolin; Tetrahydrochinaldin tritt hierbei nicht auf (MILLS, HARRIS, LAMBOURNE, *Soc.* **119**, 1294, 1297). Bei der Umsetzung von Anilinhydrochlorid mit Paraldehyd zu Chinaldin nach DOEBNER, v. MILLER (H 79) setzen MIKESKA, STEWART, WISE (*J. ind. eng. Chem.* **11**, 457; *C.* **1920** I, 739) Nitrobenzol als Oxydationsmittel zu. Über den Mechanismus der Doebner-v. Millerschen Chinaldinsynthese vgl. JONES, EVANS, *Soc.* **99**, 334; MILLS, HARRIS, LAMBOURNE, *Soc.* **119**, 1295. Anilin kondensiert sich mit Acetaldehyd oder Paraldehyd beim Leiten über Aluminiumoxyd bei 370—500° zu 4-Methylchinolin (Lepidin), geringeren Mengen Chinaldin und anderen Produkten (TSCHITSCHIBABIN, OPARINA, *B.* **60**, 1875; Ж. **59**, 1132; TSCH., D.R.P. 468303; *C.* **1929** I, 3148; *Frdl.* **16**, 2673). Die durch Einw. von Acetaldehyd oder Paraldehyd auf salzsaures Anilin in Wasser (H 79) erhaltene Verbindung $C_{18}H_{20}N_2$ (H 133) ist ein Gemisch verschieden hoch polymerisierter Verbindungen $(C_{10}H_{11}N)_x$ (?); als primäres Produkt der Reaktion tritt die Ecksteinsche Base (trans-1.3-Dianilino-buten-(1), Syst. Nr. 1662) auf (EIBNER, KOCH, *Z. ang. Ch.* **39**, 1516; vgl. v. MILLER, EIBNER, *B.* **25** [1892], 2072). Anilin reagiert mit Chloracetaldehyd-diäthylacetal bei 250° unter Bildung von Äthylanilin und Diäthylanilin (RÄTH, *B.* **57**, 716).

Anilin gibt beim Erhitzen mit β-Chlor-propionaldehyd-diäthylacetal im Rohr auf 250° 4-Äthoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und geringe Mengen anderer Produkte (RÄTH, *B.* **57**, 717). Liefert bei längerem Kochen mit ½ Mol Aceton (vgl. H 80) unter Zusatz von Jod oder beim Erhitzen mit Aceton in Gegenwart von Jod im Rohr auf 180° 2.2.4-Trimethyl-1.2-dihydro-chinolin (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 3073) (KNOEVENAGEL, *B.* **54**, 1724; KN., BÄHR, *B.* **55**, 1918; vgl. REDDELIEN, THURM, *B.* **65** [1932], 1514; CLIFFE, *Soc.* **1933**, 1328; MURRAY, SHORT, STANSFIELD, *Am. Soc.* **55** [1933], 2805)[1]). Beim

CH_3 — C = CH — $C(CH_3)_2$ — NH

[1]) Hiernach ist anzunehmen, daß auch die von ENGLER, HEINE (*B.* **6** [1873], 642) durch Erhitzen von Anilin mit Aceton und Phosphorpentoxyd auf 180° und von PAULY (*A.* **187** [1877], 222) und RIEHM (*A.* **238** [1887], 10) durch Erhitzen von Anilinhydrochlorid mit Aceton auf 180° erhaltenen, als Acetonanil angesehenen Präparate nicht diese Konstitution hatten. Wahres Aceton-anil bildet sich beim Kochen von Anilin mit Aceton-diäthylacetal (CLAISEN, *B.* **29** [1896], 2932; vgl. REDDELIEN, THURM, *B.* **65** [1932], 1515).

Kochen eines Gemisches von Anilin, Anilinhydrochlorid und Aceton, namentlich in Gegenwart von Jod, entstehen 2.2.4-Trimethyl-1.2-dihydro-chinolin und 2.4-Dimethyl-chinolin (KALLE & Co., D.R.P. 363583; *C.* **1923** II, 915; *Frdl.* **14**, 520). Erhitzen einer Lösung von Aceton und überschüssigem Anilinhydrochlorid in Wasser auf 120—150° ergibt 2.2-Bis-[4-amino-phenyl]-propan (Höchster Farbw., D.R.P. 399149; *Frdl.* **14**, 721). Anilin gibt beim Erhitzen mit Chloraceton, Methylal und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad 3-Chlor-4-methyl-chinolin (E I **20**, 150) (PICTET, MISNER, *B.* **45** [1912], 1804). Gibt bei 40-stdg. Kochen mit Methyläthylketon in Gegenwart von Jod 2-Methyl-2.4-diäthyl-1.2-dihydro-chinolin (KNOEVENAGEL, *B.* **54**, 1730; vgl. CLIFFE, *Soc.* **1933**, 1327, 1330) und geringere Mengen 2-Methyl-4-äthyl-chinolin (CL.). Liefert beim Erwärmen mit Äthyl-[β-chlor-äthyl]-keton (vgl H 81), Nitrobenzol und konz. Salzsäure oder 40%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad 4-Äthyl-chinolin (SCHERING-KAHLBAUM A.G., D.R.P. 518291; *Frdl.* **16**, 2670).

Anilin gibt mit 1 Mol Acrolein in der Kälte eine amorphe Verbindung $(C_{18}H_{20}ON_2)_2$ (S. 79) (MANN, *Soc.* **121**, 2179; vgl. a. BARR, *Am. Soc.* **52** [1930], 2423). Kondensiert sich mit Mesityloxyd (vgl. H 82) bei Abwesenheit von Katalysatoren zu Mesityloxyd-anil (REDDELIEN, THURM, *B.* **65** [1932], 1513), in Gegenwart von wenig Jod bei Siedetemperatur zu 2.2.4-Trimethyl-1.2-dihydro-chinolin (KNOEVENAGEL, *B.* **56**, 2417; vgl. R., TH., *B.* **65**, 1514). 2.2.4-Trimethyl-1.2-dihydro-chinolin entsteht auch beim Kochen von Anilin mit Phoron (Diisopropylidenaceton) in Gegenwart von Jod (K.; vgl. R., TH.); bei Abwesenheit von Jod erfolgt keine Reaktion (K.). Bei der zu 2.4-Dimethyl-chinolin führenden Einw. von Mesityloxyd auf Anilinhydrochlorid (H 82) entwickelt sich Methan (K., *B.* **56**, 2417; vgl. a. R., TH., *B.* **65**, 1514).

Anilin gibt mit Cyclohexanon in Gegenwart von Zinkchlorid bei 155° hauptsächlich Cyclohexanon-anil, bei 160—180° hauptsächlich 1-[Δ^1-Cyclohexenyl]-cyclohexanon-(2)-anil (S. 112) (REDDELIEN, MEYN, *B.* **53**, 353, 354). Bei mehrtägigem Erwärmen von 2 Mol Anilin mit 1 Mol Cyclohexanon in wäßrig-alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbad erhält man 1.1-Bis-[4-amino-phenyl]-cyclohexan (Syst. Nr. 1788) und geringere Mengen 4-Amino-1-[Δ^1-cyclohexenyl]-benzol (v. BRAUN, *A.* **472**, 25). Bei der analogen Umsetzung mit 1-Methyl-cyclohexanon-(2) erhält man ausschließlich geringe Mengen 1-Methyl-2-[4-amino-phenyl]-cyclohexen-(1) (v. B., *A.* **472**, 36); bei der Umsetzung mit aktivem oder inaktivem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) entstehen aktives bzw. inaktives 1-Methyl-3-[4-amino-phenyl]-cyclohexen-(2 oder 3) und 3-Methyl-1.1-bis-[4-amino-phenyl]-cyclohexan im Verhältnis 2 : 3 (v. B., *A.* **472**, 35, 82). Beim Eintragen von 2-Chlor-cyclohexanon-(1) in Anilin bei 150—160° bildet sich 1.2.3.4-Tetrahydro-carbazol (Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D.R.P. 374098; *C.* **1923** IV, 724; *Frdl.* **14**, 545).

Reaktion mit Phoron s. o. Anilin reagiert in Gegenwart von Zinkchlorid bei 160° bis 180° mit Menthon, Dihydrocarvon, Carvon und Campher unter Bildung der entsprechenden Anile (REDDELIEN, D.R.P. 301121; *C.* **1917** II, 714; *Frdl.* **13**, 1061; R., MEYN, *B.* **53**, 349; vgl. a. v. BRAUN, *A.* **472**, 80). Bei der analogen Umsetzung mit Pulegon erhält man neben Pulegonanil geringe Mengen 8-Anilino-p-menthanon-(3)-anil(?), bei manchen Versuchen auch 8-Anilino-p-menthanon-(3)(?) (R., M., *B.* **53**, 350). Anilin gibt mit 2.4.6-Trinitro-benzaldehyd in siedendem ca. 90%igem Alkohol [2.4.6-Trinitro-α-oxy-benzyl]-anilin (Syst. Nr. 1604) (LOWY, BALZ, *Am. Soc.* **43**, 344), in siedendem Eisessig 4.6-Dinitro-1-oxy-2.3-diphenyl-2.3-dihydro-benztriazol (Syst. Nr. 3800) (L., BA.; vgl. SECAREANU, *Bl.* [4] **53** [1933], 1021; S., LUPAS, *J. pr.* [2] **140** [1934], 233).

Geschwindigkeit der Reaktion mit ω-Brom-acetophenon (H 82 Z. 2 v. u.) in verschiedenen Lösungsmitteln bei 27,8°, 37,8° und 47,8°: COX, *Soc.* **119**, 146. Anilin gibt beim Erhitzen mit 6-Chlor-3-nitro-acetophenon und Kaliumcarbonat auf 170—180° 5-Nitro-2-anilino-acetophenon (JENSEN, RETHWISCH, *Am. Soc.* **50**, 1149). Liefert beim Erhitzen mit Benzylidenaceton in Gegenwart von Nitrobenzol oder Arsensäure und von starker Schwefelsäure oder Salzsäure auf 135° bis 140° 4-Methyl-2-phenyl-chinolin in mäßiger Ausbeute (JOHN, NOZICZKA, *J. pr.* [2] **111**, 71, 72). Gibt bei längerem Kochen mit Äthylstyrylketon und verd. Salzsäure geringe Mengen 4-Äthyl-2-phenyl-chinolin (J., *J. pr.* [2] **121**, 179).

H 83, Z. 5 v. o. statt „im Druckrohr" lies „unter Rückfluß".

Beim Schütteln einer äther. Lösung von o-Chinon (vgl. H 83) mit einer wäßr. Lösung von ca. 2 Mol Anilin entsteht 4.5-Dianilino-benzochinon-(1.2) (Syst. Nr. 1878) (PUGH, RAPER, *Biochem. J.* **21**, 1376). Überschüssiges Anilin reagiert mit 4-Methyl-benzochinon-(1.2) in Äther + Wasser bei Zimmertemperatur oder in Chloroform bei kurzem Kochen unter Bildung von x-Dianilino-4-methyl-benzochinon-(1.2)-monoanil (P., R., *Biochem. J.* **21**, 1378). Anwendung dieser Reaktionen zum Nachweis von o-Chinonen: P., R., *Biochem. J.* **21**, 1371, 1374. Anilin gibt beim Erwärmen mit p-Chinon-monoanil auf dem Wasserbad 2.5-Dianilino-benzochinon-(1.4)-monoanil und 4-Oxy-diphenylamin (v. BANDROWSKI, *M.* **9** [1888], 415; vgl. GOLDSCHMIDT, WURZSCHMITT, *B.* **55**, 3227). Liefert mit p-Chinon-imid-anil bei Gegenwart von Eisessig in Alkohol + Äther, anfangs in der Kälte, dann bei Zimmertemperatur 2.5-Dianilino-benzochinon-(1.4)-imid-anil und wenig 2.5-Bis-[4-anilino-anilino]-benzochinon-(1.4)-imid-anil; die gleichen Produkte entstehen bei der Umsetzung einer alkoh. Lösung von p-Chinon-imid-anil

mit wäßr. Anilinacetat-Lösung (G., W., *B.* **55**, 3225). Anilin gibt beim Kochen mit Dibenzoylmethan β-Anilino-chalkon (S. 125) und Benzanilid (ROBERTS, TURNER, *Soc.* **1927**, 1857). Liefert beim Erhitzen mit 2-Chlor-anthrachinon, Kalinatron und Kupferacetat auf 170° 10(?)-Phenyl-1.2-phthalyl-9.10-dihydro-phenazin (Formel I; Syst. Nr. 3603) (BASF, D.R.P. 329246; *C.* **1921** II, 314; *Frdl.* **13**, 420); die genannte Verbindung bildet sich auch beim Erhitzen von Anilin mit anthrachinon-2-sulfonsaurem Kalium oder 2-Anilino-anthrachinon und Kalinatron oder Kaliumhydroxyd auf 180° unter Durchleiten von Luft (BASF).

I. [Strukturformel: O, HN, N·C_6H_5 (?), O] II. [Strukturformel: N, ·NH·C_6H_5, O]

Anilin gibt mit ω-Chlor-6-benzoyloxy-3-methyl-acetophenon (E II **9**, 134) in siedendem Benzol hauptsächlich ω-Benzoylanilino-6-oxy-3-methyl-acetophenon, in siedendem Xylol hauptsächlich 3-Anilino-6-methyl-flavon (Syst. Nr. 2483); in siedendem Toluol entstehen beide Verbindungen nebeneinander (v. AUWERS, JORDAN, *J. pr.* [2] **107**, 345; vgl. AUWERS, *A.* **364** [1909], 168). 2-Oxy-benzochinon-(1.4) reagiert mit 2—3 Mol Anilin in Alkohol unter Bildung von 2.5-Dianilino-benzochinon-(1.4), 5-Anilino-2-oxy-benzochinon-(1.4) und 5-Anilino-2-oxy-benzochinon-(1.4)-anil-(1) (KEHRMANN, CHERPILLOD, *Helv.* **7**, 980). Anilin gibt mit 2-Oxy-benzochinon-(1.4)-acetylimid-(1) in Alkohol bei ca. 50° 2.5-Dianilino-benzochinon-(1.4)-monoanil (HOEHN, *Helv.* **8**, 279). Beim Erhitzen von Anilin mit Alizarin und Zinn(II)-chlorid auf 170—180° entsteht 2-Anilino-cöramidonin (Formel II; Syst. Nr. 3427) (BASF, D.R.P. 330572; *C.* **1921** II, 559; *Frdl.* **13**, 414).

Einwirkung von Carbonsäuren und ihren Derivaten. Anilin geht schon bei ½-stdg. Kochen mit Ameisensäure (D: 1,2) (vgl. H 86; E I 138) fast quantitativ in Formanilid über (FARROW, INGOLD, *Soc.* **125**, 2546). FRÖSCHL, BOMBERG (*M.* **48**, 573, 574) erhielten beim Erhitzen mit Ameisensäure nur bei Temperaturen bis 190° Formanilid (vgl. a. HOLLEMAN, HARTOGS, VAN DER LINDEN, *B.* **44** [1911], 715); beim Erhitzen bis auf 250° (vgl. WALLACH, WÜSTEN, *B.* **16** [1883], 145) bildete sich ausschließlich N.N'-Diphenyl-formamidin (F., B.). Überführung in Formanilid durch Umsetzung mit Ammoniumformiat oder Formamid s. bei Formanilid, S. 135. Beim Leiten von Anilin und Ameisensäuremethylester über aktive Kohle bei 420—430° entsteht Benzonitril (I. G. Farbenind., D.R.P. 482943; *C.* **1929** II, 3186; *Frdl.* **16**, 700). Umwandlung von Anilin in Acetanilid durch Eisessig (H 86; E I 139) erfolgt schon bei längerem Aufbewahren bei Zimmertemperatur (POUND, RUSSELL, *Soc.* **125**, 769) oder bei 24-stdg. Ultraviolett-Betrahlung (STOERMER, ROBERT, *B.* **55**, 1040). Bei 24-stdg. Erwärmen von Anilin mit Eisessig auf 50—60° bildet sich kein Acetanilid (ST., RO.). Anilin reagiert mit Chlormethylacetat in Äther unter Bildung von Acetanilid und 1.3.5-Triphenyl-trimethylentriamin (Anhydroformaldehydanilin, Syst. Nr. 3796) (ULICH, ADAMS, *Am. Soc.* **43**, 665). Anilinhydrochlorid und -hydrobromid liefern beim Erhitzen mit Diacetamid auf 150—160° bzw. auf 140—150° Acetanilid, geringe Mengen N.N'-Diphenylacetamidin und wenig N-Phenyl-acetamidin (BRUNNER, MATZLER, MÖSSMER, *M.* **48**, 126, 128). Anilin reagiert mit Propionsäure und mit Benzoesäure (vgl. H 89; E I 139) im ultravioletten Licht unter Bildung der Anilide (STOERMER, ROBERT, *B.* **55**, 1040).

Bei 3-tägigem Belichten einer Lösung von Anilin und Acrylsäure (H 88) in Toluol entstehen β-Anilino-propionsäure (Syst. Nr. 1647) und geringe Mengen β-Anilino-propionsäure-anilid (Syst. Nr. 1663) (STOERMER, ROBERT, *B.* **55**, 1037); die analoge Reaktion mit Crotonsäure (vgl. H 88) in Benzol führt zu β-Anilino-buttersäure und geringen Mengen β-Anilino-buttersäure-anilid, Crotonsäure-anilid und Isocrotonsäure-anilid (ST., RO., *B.* **55**, 1035). Reaktion mit Benzoesäure s. o. Beim Behandeln von Anilin mit Benzoesäureanhydrid und verd. Natronlauge unter anfänglichem Erwärmen auf 42° entsteht Benzanilid (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* **57**, 1005, 1007). Einw. von Dibenzoylperoxyd s. S. 53. Anilinhydrochlorid liefert beim Erhitzen mit Dibenzamid auf 160—180° (neben Benzoesäure und Benzamid) Benzanilid und wenig N-Phenyl-benzamidin (BRUNNER, SEEGER, DITTRICH, *M.* **45**, 79). Die zu N-Phenyl-anthranilsäure führende Reaktion mit 2-Chlor-benzoesäure (H 89) läßt sich auch durch Erhitzen in Gegenwart von Chrompulver bewirken (CHAKRABARTY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* **5**, 518; *C.* **1929** I, 501).

Anilin reagiert mit Dibromcyanacetamid in absol. Alkohol unter Bildung von Oxalsäure-amid-[N.N'-diphenyl-amidin] (S. 165) (GUPTA, THORPE, *Soc.* **121**, 1901). Liefert beim Erwärmen mit höherschmelzendem α.α'-Dibrom-adipinsäure-diäthylester auf dem Wasserbad 1-Phenyl-pyrrolidin-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester (v. BRAUN, SEEMANN, *B.* **56**, 1842). Gibt beim Erhitzen mit Äthylmalonsäure-diäthylester bis auf 350° unter Rückfluß 2.4-Dioxy-3-äthyl-chinolin; reagiert analog mit Phenylmalonsäure-diäthylester und Benzylmalonsäure-diäthylester, während beim Erhitzen mit Diäthylmalonsäure-diäthylester auf 260—280° Diäthylmalonsäure-dianilid gebildet wird (BAUMGARTEN, KÄRGEL, *B.* **60**, 837—839).

Einwirkung von Oxycarbonsäuren und ihren Derivaten. Bei der Einw. von wäßr. Anilin-Lösung auf Methyl-trichlormethyl-carbonat bilden sich Carbanilsäure-methylester und N.N'-Diphenyl-harnstoff (KLING, FLORENTIN, JACOB, *A. ch.* [9] **14**, 203). Bei der Einw. von überschüssigem Anilin auf Trichlormethansulfochlorid (vgl. H 92) erhielten BATTEGAY, KERN (*Bl.* [4] **41**, 41) das Anilinsalz der Trichlormethansulfinsäure (S. 74) und ein indulinartiges Produkt. Anilin gibt beim Erhitzen mit Acetylurethan (vgl. H 92) in Gegenwart von Phosphorpentoxyd in Xylol auf 125—135° N-Phenyl-N'-acetyl-harnstoff und N-Phenyl-N'-carbäthoxy-acetamidin (BHATTACHARYYA, BOSE, RÂY, *J. indian chem. Soc.* **6**, 282; *C.* **1929** II, 887). Zur Bildung von Phenylharnstoff und N.N'-Diphenyl-harnstoff (Carbanilid) beim Erhitzen von Anilin mit Harnstoff (H 93; E I 139) vgl. DAVIS, UNDERWOOD, *Am. Soc.* **44**, 2600. Beim Kochen von Anilin oder Anilinhydrochlorid mit Harnstoff in Wasser erhält man je nach der Reaktionsdauer Phenylharnstoff oder N.N'-Diphenyl-harnstoff als Hauptprodukt (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **45**, 1817, 1818; *Org. Synth.*, Coll. Vol. I, 2. Ausgabe [1941], S. 453). Phenylharnstoff entsteht ferner beim Erhitzen von Anilin mit Harnstoff in Gegenwart von Phosphorpentoxyd auf 110° (ROY, RÂY, *J. indian chem. Soc.* **4**, 340; *C.* **1928** I, 489). Beim Erhitzen von N.N'-Diäthyl-harnstoff mit Anilin auf 160° erhält man N.N'-Diphenyl-harnstoff und wenig N-Äthyl-N'-phenyl-harnstoff (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **45**, 1818). Anilin gibt bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen mit Acetylharnstoff auf 170° N-Phenyl-N'-acetyl-harnstoff (HUGERSHOFF, *B.* **58**, 2487). Allophansäureäthylester (vgl. H 93) liefert bei 120—125° mit 1 Mol Anilin ω-Phenyl-allophansäure-äthylester, mit 2 Mol Anilin daneben überwiegende Mengen 1.5-Diphenyl-biuret (S. 210); beim Erhitzen von Allophansäureäthylester mit Anilin auf 160° bis 170° entstehen Phenylharnstoff und N.N'-Diphenyl-harnstoff (DAINS, WERTHEIM, *Am. Soc.* **42**, 2304). Bei der analogen Umsetzung von Anilin mit 1 Mol Allophansäuremethylester erhält man bei 150° 1-Phenyl-biuret, bei 150—170° 1.5-Diphenyl-biuret, oberhalb 170° als Hauptprodukt N.N'-Diphenyl-harnstoff; Phenylharnstoff wurde nur bei einem Versuch erhalten (DAINS, W., *Am. Soc.* **42**, 2307). Beim Erhitzen mit ω-Benzoyl-allophansäure-äthylester (E II **9**, 172) auf 150° bildet sich N-Phenyl-N'-benzoyl-harnstoff (DAINS, W., *Am. Soc.* **42**, 2308). Bei 3-stdg. Erhitzen von Anilinhydrochlorid mit 1 Mol Dicyandiamid (vgl. H 93) auf 190—200° erhält man N.N'-Diphenyl-guanidin und Triphenylmelamin (?) (RIESSER, *H.* **131**, 206).

Zur Reaktion mit Semicarbazid-hydrochlorid (s. E I 139) vgl. MAZUREWITSCH, *Bl.* [4] **35**, 1184; Ж. **56**, 56. Die bei der Einw. von Azodicarbonsäurediäthylester (vgl. E I 139) entstehende Verbindung $C_{12}H_{17}O_4N_3$ (E I 149) ist 1-Phenyl-triazan-dicarbonsäure-(2.3)-diäthylester (Syst. Nr. 2223) (DIELS, *B.* **55**, 1525; *A.* **429**, 28; COOPER, INGOLD, *Soc.* **1926**, 1894). Gleichgewicht der Umsetzung von Anilin mit Azodicarbonsäurediäthylester in Benzol bei 26° und 95°: C., I. Anilin reagiert mit Nitroharnstoff (E II **3**, 99) in wäßr. Lösung unter Bildung von Phenylharnstoff (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **51**, 1797). Gibt beim Kochen mit Nitroguanidin (E II **3**, 100) in Wasser N.N'-Diphenyl-harnstoff, wenig Phenylharnstoff und Spuren von Phenylguanidin (DAVIS, ABRAMS, *Pr. am. Acad. Arts Sci.* **61**, 448; *C.* **1927** I, 2296).

Zur Bildung von N.N'-Diphenyl-thioharnstoff (Thiocarbanilid) bei der Reaktion von Anilin mit Thiophosgen (s. H 94) vgl. a. KORCZYNSKI, *Bl.* [4] **31**, 1184; AUTENRIETH, HEFNER, *B.* **58**, 2154. Als primäres Produkt dieser Umsetzung in Äther isolierten DYSON, GEORGE (*Soc.* **125**, 1704) Thiocarbanilsäurechlorid (Syst. Nr. 1634). Anilin gibt mit Thiocarbamidsäure-O-äthylester bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd in siedendem Xylol N.N'-Diphenyl-thioharnstoff (ROY, RÂY, *J. indian chem. Soc.* **4**, 342; *C.* **1928** I, 490). Bei 2-stdg. Erhitzen von 96 g Anilin mit 67 g Ammoniumrhodanid auf 160° (vgl. H 94; E I 139) reagieren 17% des angewandten Rhodanids unter Bildung von Phenylthioharnstoff (DAVIS, UNDERWOOD, *Am. Soc.* **44**, 2602). Analog der Einw. von Rhodan in Äther (vgl. E I 139) verläuft auch die Einw. von 1 Mol nascierendem Rhodan (aus Ammoniumrhodanid oder Natriumrhodanid und Brom) in 96%iger Essigsäure (KAUFMANN, OEHRING, *B.* **59**, 190), in Methanol (K., *B.* **62**, 391) oder in Wasser (I. G. Farbenind., D.R.P. 484360; *Frdl.* **16**, 435) unter Bildung von 4-Amino-phenylrhodanid; bei der Einw. von 2 Mol Natriumrhodanid und Brom in 96%iger Essigsäure erhält man 4-Amino-phenylrhodanid und 2-Amino-6-rhodan-benzthiazol (Syst. Nr. 4300) (K., OE., *B.* **59**, 190; I. G. Farbenind.; vgl. K., *Ar.* **1928**, 211). Beim Erhitzen von Anilin oder Anilinhydrochlorid mit Thioharnstoff auf 160—175° entstehen Phenylthioharnstoff und N.N'-Diphenyl-thioharnstoff (DAVIS, UNDERWOOD, *Am. Soc.* **44**, 2602). Anilin reagiert mit Thiosemicarbazid (E II **3**, 134) bei Siedetemperatur unter Bildung von 4-Phenyl-5-imino-3-thion-1.2.4-triazolidin (Formel I; Syst. Nr. 3888), 2.5-Bis-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin (Formel II; Syst. Nr. 4560) und anderen Produkten (MAZUREWITSCH, *Bl.* [4] **41**, 644, 648, 1072; Ж. **59**, 27, 579). Gibt mit Aceton-thiosemicarbazon in Toluol bei 120°

I.		II.		III.	
	$C_6H_5\cdot N$ —— CS HN:C·NH·NH		HN —NH $C_6H_5\cdot N$:C·S·C:N·C_6H_5		HN——CS HN:C·NH·NH

bis 135° Aceton-[4-phenyl-thiosemicarbazon] (Syst. Nr. 1637d) und geringe Mengen einer bei 245° schmelzenden Substanz (BAIRD, BURNS, WILSON, *Soc.* **1927**, 2532). Beim Kochen von Dithiohydrazodicarbonamid (E II **3**, 136) mit Anilin erhält man 4-Phenyl-5-imino-3-thion-1.2.4-triazolidin (Formel I), Thiourazolimid (Formel III; Syst. Nr. 3888) und andere Produkte

(MA., *Bl.* [4] **41**, 645, 1072; **47** [1930], 1162; Ж. **59**, 27, 579; **62** [1930], 1137); die analoge Reaktion mit 1-Phenyl-dithiohydrazodicarbonamid (Syst. Nr. 1637 d) ergibt 4-Phenyl-5-imino-3-thion-1.2.4-triazolidin und 4-Phenyl-5-phenylimino-3-thion-1.2.4-triazolidin (MA., *Bl.* [4] **41**, 647; Ж. **59**, 39; **62**, 1157).

Ein Gemisch aus Anilin und 1 Mol Schwefelkohlenstoff (vgl. H 94; E I 139) gibt bei Zusatz von metallischem Natrium, Natriumäthylat-Lösung oder Acetanilid-natrium das Natriumsalz der Dithiocarbanilsäure (SNEDKER, *J. Soc. chem. Ind.* **44**, 75 T; *C.* **1925** I, 1706); das Hydrazinsalz der Dithiocarbanilsäure entsteht bei der Umsetzung von Anilin mit Schwefelkohlenstoff und Hydrazinhydrat in Alkohol (LOSANITSCH, *Soc.* **119**, 765). Die zu N.N'-Diphenyl-thioharnstoff (Thiocarbanilid) führende Reaktion mit Schwefelkohlenstoff (vgl. H 94; E I 139) wird durch Zusatz von Frankonit oder aktiver Kohle beschleunigt (Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 381351; *C.* **1924** I, 1445; *Frdl.* **14**, 356). N.N'-Diphenyl-thioharnstoff entsteht auch schon beim Erwärmen von Anilin mit Schwefelkohlenstoff und etwas Schwefel in Wasser auf 60° (AGFA, D.R.P. 387762; *C.* **1924** II, 404; *Frdl.* **14**, 358) und beim Behandeln von Anilin und überschüssigem Schwefelkohlenstoff mit Schwefeldichlorid SCl_2 bei 6° (SNEDKER). Weitere Angaben s. bei N.N'-Diphenyl-thioharnstoff, Syst. Nr. 1636. Beim Erhitzen von Anilin mit Schwefelkohlenstoff und Schwefel unter Druck auf 260—270° entsteht 2-Mercapto-benzthiazol (Syst. Nr. 4278) (SEBRELL, BOORD, *Am. Soc.* **45**, 2394, 2395; AZZALIN, *G.* **55**, 898). Anilin gibt mit Äthylxanthogenameisensäureäthylester $C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$ (E II **3**, 154) in Alkohol bei 0° Carbanilsäure-dithiocarbanilsäure-anhydrid (Syst. Nr. 1638) (GUHA, DUTTA, *J. indian chem. Soc.* **6**, 72; *C.* **1929** I, 2780). Liefert mit Dicyantriselenid (E II **3**, 166) in Äther [4-Amino-phenyl]-selenocyanat (Syst. Nr. 1853) (CHALLENGER, PETERS, HALÉVY, *Soc.* **1926**, 1653). Beim Aufbewahren mit Selenschwefelkohlenstoff CSSe in Alkohol entsteht eine Verbindung $C_{25}H_{24}N_4SSe$ (E II **3**, 167) (BRISCOE, PEEL, ROBINSON, *Soc.* **1929**, 59).

Einwirkung von Oxocarbonsäuren und ihren Derivaten. Beim Kochen von ca. 4 Mol Anilin mit je 1 Mol Acetessigester und Chloraceton erhält man 1-Phenyl-2.5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (H **22**, 30) (FEIST, *B.* **35** [1902], 1546). Anilin gibt bei mehrtägigem Aufbewahren mit n-Caproylessigsäure-äthylester und nachfolgendem Erhitzen auf 245—260° 4-Oxy-2-pentyl-chinolin (SPÄTH, PIKL, *B.* **62**, 2250). Liefert mit 1 Mol Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester beim Aufbewahren im Vakuum über Calciumchlorid 2-Phenylimino-cyclopentan-carbonsäure-(1)-äthylester, bei kurzem Erhitzen Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-anilid (BLOUNT, PERKIN, PLANT, *Soc.* **1929**, 1983). Reagiert analog mit 1 Mol Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester bei gewöhnlicher Temperatur (BL., PE., PL., *Soc.* **1929**, 1986) und beim Kochen (BL., PE., PL.; SEN, BASU, *J. indian chem. Soc.* **6**, 313; *C.* **1929** II, 1007; vgl. KÖTZ, MERKEL, *J. pr.* [2] **79** [1909], 123); bei mehrstündigem Erhitzen von 2 Mol Anilin mit 1 Mol Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester auf 150—160° bilden sich Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-anilid und N.N'-Diphenyl-harnstoff (SEN, B., *J. indian chem. Soc.* **6**, 312, 314; *C.* **1929** II, 1007). Anilin gibt beim Kochen mit 1 Mol Benzoylacetonitril bei Gegenwart von wenig Salicylaldehyd und Piperidin in Alkohol eine Verbindung $C_{15}H_{14}ON_2$ (E II **10**, 469) (KRISHNAMURTI, *Soc.* **1928**, 416). Gibt mit Benzylidenbrenztraubensäure in Alkohol je nach den Bedingungen das Anilinsalz (BUCHERER, RUSSISCHWILI, *J. pr.* [2] **128** [1930], 96, 116) oder das Anil der Benzylidenbrenztraubensäure (BODFORSS, *A.* **455**, 46, 50, 55); beim Erwärmen der Reaktionsprodukte mit Alkohol bildet sich 4.5-Dioxo-1.2-diphenyl-pyrrolidin (BU., R.; BO.; vgl. SKITA, WULFF, *A.* **455**, 29). Anilin gibt mit Phthalonsäure in verdünnter wäßriger oder schwach saurer Lösung das Anilinsalz des Phthalonsäure-anils [bzw. der 3-Anilino-phthalid-carbonsäure-(3)] (Syst. Nr. 1654) (Usines du Rhône, D.R.P. 97241; *C.* **1898** II, 524; *Frdl.* **5**, 139; FUSON, *Am. Soc.* **48**, 1096; GARDNER, *Am. Soc.* **49**, 1832). Bei der Einw. von Phthalonsäure-anhydrid auf Anilin erhält man je nach den Bedingungen Phthalonsäure-anilid-(2) (bzw. 3-Oxy-phthalid-carbonsäure-(3)-anilid) (Syst. Nr. 1654) (CORNILLOT, *C. r.* **179**, 275; *A. ch.* [10] **8**, 165), das Anilinsalz des α-Oxy-α-anilino-2-carboxy-phenylessigsäure-anilids (Syst. Nr. 1654) (KURODA, PERKIN, *Soc.* **123**, 2107; vgl. CO., *C. r.* **179**, 275; *A. ch.* [10] **8**, 169) oder Phthalonsäure-dianilid (bzw. 3-Anilino-phthalid-carbonsäure-(3)-anilid) (Syst. Nr. 1654) (K., P., *Soc.* **123**, 2108; CO., *C. r.* **179**, 275; *A. ch.* [10] **8**, 162, 169).

Einwirkung von Sulfonsäuren und Seleninsäuren. Anilin gibt beim Erwärmen mit p-Toluolsulfonsäure-[β-chlor-äthylester] und Natriumcarbonat in Xylol auf dem Wasserbad N.N'-Diphenyl-äthylendiamin, N.N'-Diphenyl-piperazin und andere Produkte (CLEMO, PERKIN, *Soc.* **121**, 647). Geschwindigkeit der Reaktion mit p-Toluolsulfochlorid und p-Toluolsulfobromid in Äther und bei Gegenwart von Dimethylanilin in Äther bei 20°: EBEL, *B.* **60**, 2085; EBEL, BRETSCHER, *Helv.* **11**, 298. Einw. von p-Toluolsulfonsäure-dichloramid und Natriumjodid s. S. 54. Beim Erhitzen von Anilin mit Benzylsulfonsäure-azid auf 140—175° entstehen Benzylsulfonsäure-anilid, 4.4'-Diamino-triphenylmethan und andere Produkte (CURTIUS, HAAS, *J. pr.* [2] **102**, 91, 105). Einw. von anthrachinon-2-sulfonsaurem Kalium s. S. 60. Beim Erhitzen von Benzolseleninsäure (E II **11**, 241) mit überschüssigem Anilin auf 110—115° entsteht 4-Amino-diphenylselenid (GAYTHWAITE, KENYON, PHILLIPS, *Soc.* **1928**, 2289).

Einwirkung von Aminen und ihren Derivaten. Anilin gibt bei kurzem Kochen mit Dimethylsulfamidsäure-methylbetain (E II 4, 584) das Trimethylammoniumsalz der Phenylsulfamidsäure (Syst. Nr. 1665) (Baumgarten, *B.* **59**, 1981). Phenylsulfamidsäure bildet sich auch beim Behandeln von Anilin mit Anhydropyridinschwefelsäure („N-Pyridiniumsulfonsäure", Syst. Nr. 3051) in Wasser bei 0°, während beim Erhitzen mit Anhydropyridinschwefelsäure auf 170° Sulfanilsäure entsteht (Bau.). Reaktion mit N.N'-Diäthyl-harnstoff s. S. 61. Umsetzung mit Benzylidenanilin s. H 12, 197. Umsetzung mit 1-Phenyl-dithiohydrazodicarbonamid s. S. 62. Anilin gibt mit dem Ammoniumsalz der Dithiocarbanilsäure und Schwefel beim Kochen 2-Anilino-benzthiazol (Syst. Nr. 4278) (Azzalin, *G.* **55**, 896), beim Erhitzen auf 224° 2-Mercapto-benzthiazol (Sebrell, Boord, *Am. Soc.* **45**, 2394, 2395). Einw. von N-Chlor-acetanilid s. S. 54. Über Umsetzung von Anilin mit 2.4.6-Tribrom-anilin in siedendem Tetrachlorkohlenstoff und über Bildung von Indulinen durch Kochen von Gemischen mit 2.4.6-Trichlor-anilin oder 2.4.6-Tribrom-anilin unter Durchleiten von Chlorwasserstoff vgl. Brown, Cumming, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 357 T; *C.* **1927** I, 757. Anilin gibt mit Tetryl (Methylpikrylnitramin; Syst. Nr. 1671) in Benzol bei Zimmertemperatur eine Additionsverbindung (s. bei Tetryl), bei gelindem Erwärmen 2.4.6-Trinitro-diphenylamin (James, Jones, Lewis, *Soc.* **117**, 1275).

Anilin führt 2.2'-Diamino-diphenyldisulfid bei 150—160° in Gegenwart von Bleioxyd in 2.2'-Diamino-diphenylsulfid und wenig 2.4'-Diamino-diphenylsulfid, beim Kochen ohne Zusatz fast ausschließlich in die letztgenannte Verbindung über; aus 4.4'-Diamino-diphenyldisulfid erhält man nach beiden Methoden 4.4'-Diamino-diphenylsulfid (Hodgson, *Soc.* **125**, 1856). Einw. von 2-Anilino-anthrachinon s. S. 60.

Einwirkung von Hydroxylaminen, Hydrazinen, Azoverbindungen usw. Bei 3-stdg. Erhitzen von Anilin mit Phenylhydroxylamin (vgl. H 105) auf 100°, Zufügen von Anilinhydrochlorid und weiterem Erhitzen bis auf 167° bilden sich, namentlich bei Luftzutritt, Indulin 3 B (Formel IV auf S. 54), Indulin 6 B (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 3767) und andere Indulinfarbstoffe (Hofmann, Hartmann, Kroll, *B.* **57**, 949). Die gleichen Induline bilden sich auch bei der analog ausgeführten Umsetzung von Anilin mit Hydrazobenzol (H., H., K., *B.* **57**, 950).

$C_6H_5 \cdot NH \cdot$ — N — $\cdot NH \cdot C_6H_5$
$C_6H_5 \cdot NH \cdot$ — — $\cdot NH \cdot C_6H_5$
Cl N C_6H_5

Anilin gibt beim Schütteln mit Triphenylhydrazin, Bleidioxyd und Essigsäure in Äther p-Chinon-anil-diphenylhydrazon $C_6H_5 \cdot N:C_6H_4:N \cdot N(C_6H_5)_2$ (Syst. Nr. 1969) (Goldschmidt, *B.* **53**, 59). Bei der Umsetzung von Azobenzol mit Anilin und Anilinhydrochlorid (vgl. H 105) tritt in Gegenwart wie in Abwesenheit von Nitrobenzol auch Indulin 3 B auf; ersetzt man Azobenzol durch Azoxybenzol, so wird die Bildung von Indulin 3 B begünstigt (H., H., K., *B.* **57**, 947, 948, 949).

Bei der Kupplung von Anilin mit Benzoldiazoniumchlorid (vgl. H 107) in essigsaurer, sodaalkalischer oder natronalkalischer Lösung entsteht neben Diazoaminobenzol eine geringe Menge 4-Amino-azobenzol, und zwar bei 0° ca. 2%, bei 20—25° ca. 5% des Kupplungsprodukts (Rosenhauer, Unger, *B.* **61**, 395, 398). Anilinhydrochlorid reagiert mit Benzoldiazoniumchlorid in Wasser bei 0° (R., U., *B.* **61**, 395, 397), rascher in Gegenwart von Ameisensäure und Natriumformiat (K. H. Meyer, *B.* **54**, 2272) unter ausschließlicher Bildung von 4-Amino-azobenzol. In analoger Weise setzt sich Anilinhydrochlorid mit 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) in schwach salzsaurer Lösung zu 4'-Nitro-4-amino-azobenzol um (Meyer). Einw. von Azoxybenzol s. o. Anilin gibt beim Erwärmen mit 4-Chlor-3-nitro-phenylarsonsäure in Natronlauge 3-Nitro-4-anilino-phenylarsonsäure (Barber, *Soc.* **1929**, 473). Analog der Einw. von Äthylmagnesiumjodid (vgl. H 107) verläuft auch die Umsetzung mit Äthylmagnesiumbromid in Äther unter Bildung von Anilin-N-magnesiumbromid (S. 67) (Gilman, Parker, *Am. Soc.* **46**, 2826; Oddo, Binaghi, *G.* **54**, 197; *R. A. L.* [5] **32**, 352; Durand, Naves, *Bl.* [4] **37**, 721).

Einwirkung von heterocyclischen Verbindungen. Beim Erwärmen von Anilin mit 2 Mol Äthylenoxyd (vgl. H 108) im Rohr auf 80—90° entsteht Bis-[β-oxy-äthyl]-anilin (Gabel, *B.* **58**, 578). Beim Erhitzen von Anilin und Anilinhydrochlorid mit γ-Valerolacton (Syst. Nr. 2459) auf 210° erhält man 1-Phenyl-2-methyl-pyrrolidon-(5) (Syst. Nr. 3179) (Emmert, Meyer, *B.* **54**, 211). Einw. von überschüssigem Anilin auf γ-Pyron in essigsaurer Lösung ergibt β.β'-Dianilino-divinylketon (S. 126) (Borsche, Bonacker, *B.* **54**, 2680). Reaktion mit Phthalonsäureanhydrid s. S. 62. Anilin gibt beim Erhitzen mit Pyron-(4)-dicarbonsäure-(2.6) (Chelidonsäure) auf 140—180° 1-Phenyl-pyridon-(4) $C_6H_5 \cdot N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{CH:CH}>CO$ (Smirnoff, *Helv.* **4**, 604; vgl. Lerch, *M.* **5** [1883], 407; Borsche, Bonacker, *B.* **54**, 2682). Reaktion mit Anhydropyridinschwefelsäure (N-Pyridiniumsulfonsäure) s. o.

Bei der Einw. von Anilin auf Saccharin (vgl. H 112) bildet sich außer o-Sulfamid-benzoesäure-anilid auch Saccharinanil (= Pseudosaccharinanilid), wenn man das überschüssige Anilin

unter langsamem Erhitzen auf 230—250° abdestilliert (J. KOETSCHET, P. KOETSCHET, *Helv.* **12**, 696). Analog der Reaktion mit Acetylanthranil (vgl. H 112) verläuft auch die Einw. von siedendem Anilin auf Anhydro-3-acetamino-2-methyl-chinolin-carbonsäure-(4) (Formel I) unter Bildung von 3-Phenyl-4-oxo-2.2'-dimethyl-3.4-dihydro-[chinolino-4'.3':5.6-pyrimidin] (Formel II; Syst. Nr. 3879) (GULLAND, ROBINSON, *Soc.* **127**, 1498).

I. (Formel mit CO, O, N, $C\cdot CH_3$, CH_3) II. (Formel mit CO, $N\cdot C_6H_5$, N, $C\cdot CH_3$, CH_3)

Einwirkung von Kohlenhydraten. Anilin gibt mit l-Arabinose in siedendem Alkohol Anilin-l-arabinosid (H 31, 42) (HERMANN, Ж. **37**, 120; *C.* **1905** I, 1314; vgl. IRVINE, MCNICOLL, *Soc.* **97** [1910], 1450); reagiert analog mit Rhamnose in Wasser oder Alkohol unter Bildung von Anilin-l-rhamnosid (H 31, 71) (RAYMAN, KRUIS, *Bl.* [2] **48** [1887], 633; H.; I., McN.), mit d-Glucose ohne Lösungsmittel oder in Alkohol unter Bildung von Anilin-d-glucopyranosid (H 31, 157) (SCHIFF, *A.* **154** [1870], 30; I., GILMOUR, *Soc.* **93** [1908], 1434; SOROKIN, *J. pr.* [2] **37** [1888], 292), mit d-Galaktose in Alkohol unter Bildung von Anilin-d-galaktosid (H 31, 309) (So.; I., McN., *Soc.* **97** [1910], 1454) und mit d-Fructose unter Bildung von Anilin-d-fructosid (H 31, 342) (So.). Drehungsänderung in Lösungen von Anilin + d-Glucose in Wasser: v. EULER, JOSEPHSON, *H.* **153**, 9; in Mononatriumphosphat-Lösung und in verd. Essigsäure: CAMERON, *Am. Soc.* **48**, 2740; in Alkohol und bei Gegenwart von Essigsäure in Alkohol: C., *Am. Soc.* **48**, 2235, 2237; diese Lösungen verfärben sich beim Aufbewahren; als primäres Produkt der Reaktion in Alkohol entsteht Anilin-d-glucopyranosid (C., *Am. Soc.* **48**, 2235); über die gefärbten Reaktionsprodukte vgl. C., *Am. Soc.* **48**, 2740, 2741. Einw. auf Acetylcellulosen: KNOEVENAGEL, *Z. ang. Ch.* **27** [1914], 508; GRAY, MURRAY, STAUD, *Am. Soc.* **51**, 1811, 1813.

Biochemisches Verhalten.

Enzymatische Oxydation von Anilin: CIAMICIAN, GALIZZI, *G.* **52** I, 4. — Hemmende Wirkung von Anilin auf Malzamylase: OLSON, *H.* **114**, 63; **126**, 37; auf Speichelamylase: O., *H.* **117**, 121; auf Peptidase aus Schweinedarm: v. EULER, KERTÉCZ, *B.* **61**, 1528.

Ausführliche Angaben über das pharmakologische Verhalten von Anilin s. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 817. Über gewerbliche Anilinvergiftung vgl. a. NASSAUER, *Z. ang. Ch.* **32** [1919], 333; OPPENHEIMER, *Münch. med. Wschr.* **67** [1920], 12; KAWAMURA, *Wien. med. Wschr.* **71** [1921], 596, 645. Stärke des Geruchs in Luft: ZWAARDEMAKER, *C.* **1922** IV, 100. Giftwirkung auf Insekten: TATTERSFIELD, ROBERTS, *Ber. Physiol.* **4** [1921], 320; TA., GIMINGHAM, *J. Soc. chem. Ind.* **46** [1927], 369 T. Bactericide Wirkung: TRAUBE, SOMOGYI, *Bio. Z.* **120**, 96; HOWARD, STIMPERT, *Am. Soc.* **45**, 3107; COOPER, WOODHOUSE, *Biochem. J.* **17**, 602; COOPER, FORSTNER, *Biochem. J.* **18**, 944. Über Giftwirkung auf Bohnenpflanzen vgl. CIAMICIAN, RAVENNA, *C. r.* **171**, 837; *G.* **51** I, 204.

Verwendung.

Literatur: A. W. DAVES, J. WERNER in R. E. KIRK, D. F. OTHMER, Encyclopedia of chemical technology, Bd. I [New York 1947], S. 919. — Über Amidierung von Baumwolle durch Anilin vgl. KARRER, WEHRLI, *Helv.* **9**, 595. Herstellung wasserunlöslicher Farbstoffe durch Kupplung von diazotiertem Anilin mit N.N'-Bis-acetoacetyl-benzidin und analogen Verbindungen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 386054, 391984; *C.* **1924** I, 2639; *Frdl.* **14**, 1006, 1007, 1011; über Anwendung zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser vgl. Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 383903, 392077; *C.* **1924** I, 2306, 2906; *Frdl.* **14**, 1032, 1039; CASSELLA & Co., D.R.P. 402502; *C.* **1924** II, 2420; *Frdl.* **14**, 1027.

Herstellung von Harzen durch Erhitzen von Anilin mit Schwefel: Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 401168; *C.* **1925** I, 308; *Frdl.* **14**, 649; mit Crotonaldehyd: I. G. Farbenind., D.R.P. 451734; *C.* **1928** I, 122; *Frdl.* **15**, 1183; durch Kondensation von Anilin mit Benzaldehyd und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit 25%iger Salzsäure auf 150°: RAUCH, D.R.P. 401726; *C.* **1925** I, 308; *Frdl.* **14**, 642; durch Kondensation von Anilin + α-Naphthylamin mit Acetaldehyd, Aldol und Crotonaldehyd: Höchster Farbw., D.R.P. 372855; *C.* **1923** IV, 600; *Frdl.* **14**, 641; neuere Angaben über die Anwendung von Anilin bei der Herstellung von Kunstharzen s. bei C. ELLIS, The chemistry of synthetic resins [New York 1935], S. 347, 424, 691—698, 701, 704, 1134, 1135, 1195; R. S. MORRELL, Synthetic resins and allied plastics [London 1937], 221, 232; J. SCHEIBER, Chemie und Technologie der künstlichen Harze [Stuttgart 1943], S. 580—594; R. L. WAKEMAN, The chemistry of commercial plastics [New York 1947], S. 208—212. — Wirkung als Vulkanisierungsbeschleuniger: ENDRES, *Caoutch. Guttap.* **18**, 11089; *C.* **1922** II, 268.

Analytisches.

Reinheitsprüfung: SANDERSON, JONES, *J. Soc. chem. Ind.* **39**, 8 T; *C.* **1920** IV, 42; KNOWLES, *J. ind. eng. Chem.* **12**, 883; *C.* **1921** II, 3; E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 56; vgl. a. Ergänzungsbuch zum Deutschen

Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1941], S. 36. Bestimmung des Wassergehalts mit Hilfe der Entmischungstemperaturen von Gemischen aus Anilin und Rüböl: JANSEN, SCHUT, *Chem. Weekb.* **20**, 657; *C.* **1924** I, 1838.

Mikrochemischer Nachweis mit Hilfe verschiedener Farb- und Fällungsreaktionen: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 107—111; durch Fällung mit Jodsäure: ROSENTHALER, *Schweiz. Apoth.-Ztg.* **59**, 477; *C.* **1921** IV, 1055; durch Fällung mit Vanadium(III)-chlorid, Ammoniummolybdat + Brenzcatechin oder Natriumwolframat: MARTINI, *C.* **1927** I, 152. — Die Farbreaktion mit Chlorkalk (H 114; E I 140) wird durch Ammoniak und Ammoniumsalze, bei sehr hoher Konzentration auch durch Natriumchlorid und andere Salze gestört (WEST, *Ind. eng. Chem.* **16**, 1270; *C.* **1925** I, 993). Eine wäßr. Lösung von Anilin gibt mit konz. Ammoniumpersulfat-Lösung nach kurzer Zeit eine blaue Färbung (SCHERINGA, *Pharm. Weekb.* **60**, 248; *C.* **1923** II, 980). Über Farbreaktionen mit Persäuren und Persalzen vgl. ferner TRIFONOW, *Z. anorg. Ch.* **124**, 125, 126, 137; BLANKART, *Helv.* **6**, 236. Eine Lösung von 2—3 Tropfen Anilin in 2 cm^3 50%iger Schwefelsäure gibt beim Erwärmen auf 60—70° und Schütteln mit 3 Tropfen gesättigter Kaliumdichromat-Lösung eine purpurrote Färbung, die beim Eingießen in 800 cm^3 Wasser bestehen bleibt und beim Zufügen von Ammoniak bis zur alkal. Reaktion nur wenig nachdunkelt (MURRAY, *Chem. N.* **130**, 23; *C.* **1925** I, 1232). Anilin gibt mit Phosphorwolframsäure bei Zusatz von Alkali eine starke blaue Färbung; Empfindlichkeit der Reaktion: 0,05 mg in 1 cm^3 (SCHEINER, *Bio. Z.* **205**, 251). — Nachweis im Blut nach Enteiweißung mit 20%iger Trichloressigsäure-Lösung: FLORENCE, *Bl.* [4] **41**, 1098. — Mikrochemischer Nachweis von Metallen mit Hilfe von Anilin: F. FEIGL, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen [Leipzig 1935], S. 152; TANANAJEW, *Z. anorg. Ch.* **133**, 373; **140**, 321; Ж. **58**, 221; *C.* **1926** II, 271; BOOTH, SCHREIBER, *Am. Soc.* **47**, 2627; MARTINI, *Mikroch.* **6**, 63; **7**, 30; *C.* **1928** I, 1894; **1929** I, 2450. Anwendung von Anilin in der Analyse: F. J. WELCHER, Organic analytical reagents, Bd. II [New York 1947], S. 262—274.

Bestimmung. Kritik verschiedener Methoden: PAMFILOW, *Fr.* **69**, 282; *Ind. eng. Chem.* 18 [1926], 763; P., KISSELEWA, *Fr.* **75**, 87. Refraktometrische Bestimmung von Anilin in Wasser: CHÉNEVEAU, *C. r.* **174**, 817. Colorimetrische Bestimmung mit Hilfe der Chlorkalk-Reaktion: CHRISTIANSEN, *J. ind. eng. Chem.* **11**, 764; *C.* **1920** II, 681; auf Grund der Farbstoffbildung beim Diazotieren und Kuppeln mit 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6): MINAJEW, SWETLJAKOW, FROLOW, *C.* **1928** I, 1558. Anilin läßt sich mit 0,1 n-Schwefelsäure gegen Tropäolin OO (KOLTHOFF, *Z. anorg. Ch.* **115**, 173, 177) und gegen Bromphenolblau, 4-Dimethylamino-azobenzol und Kongorot als Indikatoren titrieren (CARSON, *Ind. eng. Chem.* **17**, 62; 18, 764; *C.* **1925** I, 2177; **1926** II, 1306). Zur Bestimmung durch Titration mit Brom bzw. Bromid + Bromat (H 114) vgl. CARSON, *Ind. eng. Chem.* **17**, 62; DAY, TAGGART, *Ind. eng. Chem.* **20**, 545; *C.* **1928** II, 88. Elektrometrische Ermittlung des Endpunkts bei der Titration mit Brom: PAMFILOW, KISSELEWA, Ж. **59**, 671; *C.* **1928** I, 1211; *Fr.* **72**, 100. Zur Bestimmung durch Titration mit Natriumnitrit-Lösung (H 114) vgl. SABALITSCHKA, SCHRADER, *Z. ang. Ch.* **34**, 45; JONES, LEE, *Ind. eng. Chem.* **16**, 948; *C.* **1924** II, 2604; potentiometrische Bestimmung des Endpunkts: E. MÜLLER, DACHSELT, *Z. El. Ch.* **31**, 662. Bestimmung neben Toluidinen durch Titration mit Brom: H. E. FIERZ-DAVID, A. MONSCH in BERL-LUNGE, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., Bd. V [Berlin 1934], S. 1225; durch Titration mit Natriumnitrit und mit Brom: LIDDELL, *J. Soc. chem. Ind.* **44**, 506 T; *C.* **1926** I, 989. Bestimmung in wäßr. Lösung durch Fällung als $[Cu(C_6H_7N)_2(H_2O)_5](SCN)_2$ mit Hilfe von Kupfersulfat und Kaliumrhodanid oder Ammoniumrhodanid und Rücktitration des nicht verbrauchten Rhodanids mit Silbernitrat: SPACU, VOICU, *Bulet. Cluj* **3**, 49; *C.* **1927** I, 1191. Nachweis und ungefähre Bestimmung in Luft durch Oxydation mit Aluminiumchlorat in Gegenwart von Vanadium(II)-chlorid: GRODSOVSKIJ, *C.* **1927** II, 311.

Salze und additionelle Verbindungen des Anilins.

Salze mit einfachen anorganischen Säuren.

Hydrofluorid $C_6H_7N + 4\,HF$. *B.* Aus Anilin und überschüssiger 48%iger Fluorwasserstoffsäure ohne Lösungsmittel oder in Äther oder Aceton (BERLINER, HANN, *J. phys. Chem.* **32**, 1144, 1145). Krystalle (aus wäßr. Fluorwasserstoffsäure). Potentiometrische Titration mit 0,1 n-Natronlauge: B., H., *J. phys. Chem.* **32**, 1148, 1149. — Das Salz $C_6H_7N + 3\,HF + {}^1/_2\,H_2O$ (WEINLAND, LEWKOWITZ, *Z. anorg. Ch.* **45** [1905], 49; H 116) ist vielleicht mit dem vorangehenden zu identifizieren; die Zusammensetzung der übrigen, von WEINLAND, LEWKOWITZ beschriebenen Salze erscheint fraglich (B., H., *J. phys. Chem.* **32**, 1152, 1153).

$2\,C_6H_7N + HCl$ (H 116). Vgl. dazu MANDAL, *B.* **53**, 2217. — Anilinhydrochlorid $C_6H_7N + HCl$ (H 116; E I 140). Krystallographische Untersuchung: RIES, *Z. Kr.* **58**, 341; vgl. a. SCOTT, *Chem. Trade J.* **65**, 673; *C.* **1920** I, 462. Härte der Krystalle: REIS, ZIMMERMANN,

Z. Kr. **57**, 484; *Ph. Ch.* **102**, 331. F: 192° (RIES, *Z. Kr.* **58**, 341). D^{17}: 1,228 (RIES). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser: RIEGEL, BUCHWALD, *Am. Soc.* **51**, 488, 489; in Alkohol: BROWN, CUMMING, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 359 T; *C.* **1927** I, 757. Lösungsvermögen wäßr. Lösungen für Isoamylalkohol und Paraldehyd: TRAUBE, SCHÖNING, WEBER, *B.* **60**, 1811. Koagulation von Arsentrisulfid-Sol durch Anilinhydrochlorid: GHOSH, *Soc.* **1929**, 2696. Thermische Analyse des Systems mit Arsentribromid: PUSCHIN, LÖWY, *Z. anorg. Ch.* **150**, 169, 170. Dichte von Lösungen in Wasser: REMY, REISENER, *Ph. Ch.* **126**, 168; in Anilin: POUND, *J. phys. Chem.* **31**, 555. Dichte und Viscosität von Lösungen in Methanol und Alkohol: GOLDSCHMIDT, AARFLOT, *Ph. Ch.* **122**, 373, 375. Hydrolytische Adsorption an Calciumpermutit: UNGERER, *Koll.-Z.* **36**, 231; *C.* **1925** II, 274; an oxydiertes Siloxen: KAUTSKY, BLINOFF, *Ph. Ch.* [A] **139**, 513. Elektrolytische Wasserüberführung in 1 n- und 0,001 n-Lösungen: REMY, REISENER, *Ph. Ch.* **126**, 163, 164, 170. Elektrische Leitfähigkeit in absolutem und wasserhaltigem Alkohol und in Alkohol bei Zusatz von Anilin: GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* **99**, 123; in Anilin: POUND, *J. phys. Chem.* **31**, 560; in wasserfreiem und wasserhaltigem Anilin: G., JOHNSEN, OVERWIEN, *Ph. Ch.* **110**, 256. p_H von Lösungen von Anilinhydrochlorid und Anilin + Anilinhydrochlorid in Wasser, Methanol-Wasser-Gemischen und Alkohol-Wasser-Gemischen s. S. 52 bei den Angaben zur Aciditäts- bzw. Dissoziationskonstante des Anilins. Hydrolysengrad (berechnet aus der Geschwindigkeit der Rohrzuckerinversion): ARNALL, *Soc.* **117**, 837. Phasengrenzpotentiale zwischen Lösungen in Wasser und in Isoamylalkohol oder Butylalkohol: BAUR, ALLEMANN, *Z. El. Ch.* **32**, 548; A., *Z. El. Ch.* **34**, 376, 378. Überführung in Anilin durch Elektrolyse in wäßr. Lösung: AGFA, D.R.P. 348381; *C.* **1922** IV, 43; *Frdl.* **14**, 354. Einw. des Dampfes auf Kupfer bei 250—350°: HOFMANN, HARTMANN, *B.* **58**, 2473.

7 C_6H_7N + HBr (?). *B.* Scheidet sich beim Abkühlen einer bei Wasserbad-Temperatur gesättigten Lösung von C_6H_7N + HBr in Anilin auf 4° aus (MANDAL, *B.* **53**, 2217). Krystalle. Gibt schon bei längerem Trocknen bei 10° langsam Anilin ab. — Anilinhydrobromid C_6H_7N + HBr (H 116; E I 141). D^{16}: 1,1682 (RIES, *Z. Kr.* **58**, 343). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser: RIEGEL, BUCHWALD, *Am. Soc.* **51**, 488, 489. Elektrische Leitfähigkeit in Anilin und in Anilin bei Gegenwart von Wasser und Diäthylbenzylamin, Pyridin, α-Picolin oder symm. Kollidin: GOLDSCHMIDT, JOHNSEN, OVERWIEN, *Ph. Ch.* **110**, 256. — Anilinhydrojodid C_6H_7N + HI (H 116; E I 141). Rhombisch bipyramidal (RIES, *Z. Kr.* **58**, 344). D^{16}: 1,906 (RIES). Elektrische Leitfähigkeit in Anilin: WALDEN, *Z. El. Ch.* **26**, 74.

Perchlorat $C_6H_7N + HClO_4$ (H 117; E I 141). Zersetzt sich von 180° an langsam, bei 275° stürmisch (ARNDT, NACHTWEY, *B.* **59**, 446).

Sulfit $2C_6H_7N + H_2SO_3 + 2H_2O$ (vgl. H 117). *B.* Man sättigt eine wäßr. Emulsion von Anilin mit Schwefeldioxyd, kühlt ab und trocknet das ausgeschiedene saure Sulfit an der Luft (BACKER, DE BOER, *R.* **43**, 426). — Sulfate: $2C_6H_7N + H_2SO_4$ (H 117). Härte der Krystalle: REIS, ZIMMERMANN, *Z. Kr.* **57**, 484; *Ph. Ch.* **102**, 331. Prüfung auf Reinheit: Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 6.Ausgabe [Berlin 1941], S. 36. — $C_6H_7N + H_2SO_4$ (vgl. H 117). Darstellung eines nahezu wasserfreien Präparats: SABALITSCHKA, SCHRADER, *Z. anorg. Ch.* **116**, 188. F: 162° (S., SCHR.). Krystallisation aus wäßriger und wäßrig-alkoholischer Lösung: S., *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **31** [1921], 190. Extraktion der wäßr. Lösung mit Alkohol: S., *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **31**, 196. Dialyse wäßr. Lösungen: S., SCHR. — Thiosulfat (vgl. H 117). Nadeln (aus Wasser). In trockenem Zustand bis 80° beständig; zerfällt bei höherer Temperatur in Anilin, Schwefeldioxyd, Schwefel und Wasser (Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D.R.P. 400193; *C.* **1925** I, 296; *Frdl.* **14**, 402). Schwer löslich in kaltem Wasser mit stark saurer Reaktion; in wäßr. Lösung unbeständig (JOSEPHY, RIESENFELD, *B.* **60**, 253). Beim Sättigen der wäßr. Lösung mit Schwefeldioxyd in der Kälte entsteht das Tetrathionat (s. u.) (J., R.). — Trithionat. Krystalle (aus Wasser) (Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D.R.P. 400192; *C.* **1925** I, 296; *Frdl.* **14**, 1469). — Tetrathionat. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von Anilin und Arsen(III)-oxyd in Salzsäure mit wäßr. Natriumthiosulfat-Lösung (Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D.R.P. 400192), neben dem Pentathionat (J., R., *B.* **60**, 252). Beim Sättigen einer eiskalten wäßrigen Lösung des Thiosulfats mit Schwefeldioxyd (J., R.). Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 180° unter Abgabe von Schwefeldioxyd (Chem. Fabr. WEILER-TER MEER). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther; die wäßr. Lösung reagiert stark sauer (J., R.). In trockenem Zustand und in Lösung sehr beständig (J., R.). — Pentathionat. Wurde nicht rein erhalten; ist viel unbeständiger als das Tetrathionat und geht in wäßr. Lösung unter Schwefelabscheidung in dieses über (J., R., *B.* **60**, 254). — Selenat $2C_6H_7N + H_2SeO_4$. *B.* Aus den Komponenten in Äther (J. MEYER, WAGNER, *B.* **55**, 1222). Farblos. Wird an der Luft nach kurzer Zeit erst blau, dann schwarz.

Nitrat $C_6H_7N + HNO_3$ (H 117; E I 141). Elektrische Leitfähigkeit in wasserfreiem und wasserhaltigem Anilin: GOLDSCHMIDT, JOHNSEN, OVERWIEN, *Ph. Ch.* **110**, 256. Phasengrenzpotential zwischen Lösungen in Wasser und in Butylalkohol bzw. Isoamylalkohol: ALLEMANN, *Z. El. Ch.* **34**, 376, 378. — Pyrophosphat $2C_6H_7N + H_4P_2O_7$ (H 117). F: 200° (BOURNEUF, *Bl.* [4] **33**, 1821). — Arseniate: $2C_6H_7N + H_3AsO_4$ (H 117). F: 143° (SCHMIDT, *Am. Soc.* **43**, 2454). Über Abgabe von Anilin unter verschiedenen Bedingungen vgl. PATERNÒ, *G.* **52** II,

28; *R. A. L.* [5] **31** I, 166. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser und in Alkohol (P.). Kryoskopisches Verhalten in Wasser: P., *G.* **52** II, 30. Lichtabsorption einer gesättigten wäßrigen Lösung im Ultraviolett: DAHM, *J. opt. Soc. Am.* **15**, 270, 272; *C.* **1928** I, 1682. — $C_6H_7N + H_3AsO_4$ (H 118). Blättchen (aus Alkohol), F: 147—148° (SCH., *Am. Soc.* **48**, 2453). Prismen (aus Wasser oder Alkohol), F: 154° (P., *G.* **52** II, 29; *R. A. L.* [5] **31** I, 167). Kryoskopisches Verhalten in Wasser: P., *G.* **52** II, 30.

N-Metall-Derivate und Verbindungen mit Metallsalzen und komplexen Säuren.

Mononatriumanilid, Anilinnatrium $C_6H_5 \cdot NHNa$ (H 115). *B.* Bei mehrtägiger Einw. von Natriumammonium in flüssigem Ammoniak auf Anilin bei Zimmertemperatur im Autoklaven (PICON, *C. r.* **175**, 1213; *Bl.* [4] **33**, 90). Bei der Einw. von Anilin auf 1.2-Dinatrium-1.1.2.2-tetraphenyl-äthan in Äther (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 22). Gelbliche, durchsichtige Masse (aus Äther). Wird durch Wasser zersetzt (P.). Reagiert heftig mit Äthylbromid oder -jodid; bei Ausführung der Reaktion in Äther bei —40° bildet sich Äthylanilin (P.). Gibt mit Brombenzol Diphenylamin (SCH., B.). — Dinatriumanilid, Anilindinatrium $C_6H_5 \cdot NNa_2$. *B.* Bei der Einw. von 6 Atomen Natrium auf Nitrobenzol oder von 4 Atomen Natrium auf Azobenzol in flüssigem Ammoniak (WHITE, KNIGHT, *Am. Soc.* **45**, 1785, 1786). Wurde nur in Lösung erhalten. Liefert mit Wasser oder Ammoniumchlorid Anilin. Gibt mit Äthyljodid in flüssigem Ammoniak Diäthylanilin. — Über Bildung einer Natriumverbindung des Anilins vgl. ferner SCHLUBACH, MIEDEL, *B.* **57**, 1686.

$2C_6H_7N + CuSO_4$ (H 124). Zersetzt sich bei 260° (DUBSKÝ, RABAS, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 533; *C.* **1929** II, 3018). Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $2C_6H_7N + Cu(NO_2)_2$. Grüne Blättchen. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther (KING, *Soc.* **1929**, 2594, 2597). Verpufft bei gelindem Erwärmen oder beim Behandeln mit flüssigem Ammoniak oder mit kalter konzentrierter Schwefelsäure. Wird durch Natronlauge zersetzt. — $4C_6H_7N+CuCl_2+CdCl_2$ s. S. 68. — Verbindung mit Dipäonolkupfer (vgl. E II 8, 295) $C_6H_7N + Cu(C_9H_9O_3)_2$. Grüne (?) Krystalle (aus Anilin) (PFEIFFER, GOLTHER, ANGERN, *B.* **60**, 313). — $[Cu(C_6H_7N)_2(H_2O)_5](SCN)_2$. Vgl. darüber SPACU, VOICU, *Bulet. Cluj* **3**, 49; *C.* **1927** I, 1191. — Verbindung mit Kupfer-[2-sulfo-benzoat] $3C_6H_7N + Cu(C_7H_4O_5S)$. Hellgrüne Krystalle. F: 211° (Zers.) (HAHN, WOLF, *Z. anorg. Ch.* **144**, 129). — $6C_6H_7N + AgClO_4$ (durch thermische Analyse nachgewiesen). Krystalle. F: 60,5° (HILL, MACY, *Am. Soc.* **46**, 1135). Sehr schwer löslich in Wasser. Über weitere (unbeständige) additionelle Verbindungen und Eutektika im System Anilin-Silberperchlorat vgl. HILL, M. — Verbindung mit Knallsilber $2C_6H_7N + AgCON$. Krystalle (WÖHLER, WEBER, *B.* **62**, 2744). — $2C_6H_7N + 2HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Prismen. Sintert bei 85°; F: 95° (BYRKIT, DEHN, *Am. Soc.* **51**, 1170). Die salzsaure Lösung scheidet beim Erhitzen Gold aus.

$2C_6H_7N + 2HF + BeF_2$. Tafeln (BODFORSS, *Ph. Ch.* **130**, 84). — $2C_6H_7N + BeCl_2$. Nadeln. Löslich in Aceton, schwer löslich in Chloroform, Essigester, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Äther; löst sich in kaltem Wasser und Alkohol langsam unter Zersetzung (FRICKE, HAVESTADT, *Z. anorg. Ch.* **146**, 123). — Anilin-N-magnesiumbromid, Brommagnesiumanilin $C_6H_5 \cdot NH \cdot MgBr$. *B.* Aus Anilin und Äthylmagnesiumbromid in Äther in der Kälte (DURAND, NAVES, *Bl.* [4] **37**, 721; vgl. GILMAN, PARKER, *Am. Soc.* **46**, 2826; ODDO, BINAGHI, *G.* **54**, 197; *R. A. L.* [5] **32** II, 352). Nur in Lösung erhalten. Die Lösung in Äther liefert bei der Einw. von äther. Wasserstoffperoxyd-Lösung bei —25° Phenylhydroxylamin (D., N., *C. r.* **180**, 521); beim Behandeln mit 30%igem wäßrigem Wasserstoffperoxyd unter Kühlung mit Kältemischung erhielten ODDO, BINAGHI (*R. A. L.* [5] **32** II, 352; *G.* **54**, 197) neben Phenylhydroxylamin auch Azoxybenzol; bei einem Versuch wurde statt Phenylhydroxylamin 4-Aminophenol erhalten (D., N., *C. r.* **180**, 522). Die äther. Lösung liefert beim Kochen mit Kupfer(II)-chlorid oder Chrom(III)-chlorid und nachfolgenden Zersetzen mit kalter verdünnter Salzsäure sehr geringe Mengen Azobenzol (G., P.). Beim Kochen der äther. Lösung mit Quecksilber(II)-chlorid entstehen geringe Mengen einer bei 191—192° schmelzenden Substanz (G., P.). Reagiert mit Äthylhypochlorit in Äther unter Bildung von Phenylchloramin (?), das sich bei der Destillation des Reaktionsprodukts mit Wasserdampf in 2-Chlor-anilin, 4-Chlor-anilin, Azobenzol und andere Produkte umwandelt (D., N., *Bl.* [4] **37**, 721). — Magnesiumdianilid $(C_6H_5 \cdot NH)_2Mg$. *B.* Beim Leiten von Anilindampf über Magnesiumpulver im Wasserstoffstrom bei 370—410° unter Luftabschluß (TERENTJEW, *Bl.* [4] **35**, 1166). Hellgelbes Pulver. Geht an der Luft schnell in eine schwarze Masse über; beim Überleiten von trockener Luft bei 100° bildet sich neben anderen Produkten etwas Azobenzol; Überleiten von Sauerstoff bei 100° bewirkt Explosion. Reagiert heftig mit Wasser unter Bildung von Anilin. Anilin entsteht auch bei der Einw. von Alkoholdampf bei 100—110°. Gibt mit Äthylacetat bei 200° Acetanilid. Nimmt bei 180° Kohlendioxyd auf unter Bildung von carbanilsaurem Magnesium. — $2C_6H_7N + BaCl_2 + CdCl_2$ und das entsprechende Bromid und Jodid s. S. 68.

$2C_6H_7N + ZnCl_2$ (H 125; E I 141). Zersetzt sich bei 266° (DUBSKÝ, RABAS, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 531; *C.* **1929** II, 3018); erweicht bei 230° und schmilzt bei 255° (HOWARD,

STIMPERT, *Am. Soc.* **45**, 3106; vgl. KINNEY, PONTZ, *Am. Soc.* **57** [1935], 1128). Löslichkeit bei 20° in Wasser: 0,64, in 0,4%iger Salzsäure: 0,87, in 95%igem Alkohol: 0,066 g in 100 cm³ Lösungsmittel; sehr schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Äther, etwas leichter in Methanol und Aceton (H., ST.). Die wäßr. Lösung wird beim Aufbewahren trübe; das Salz wird durch 3n-Sodalösung langsam, durch 1n-Natronlauge oder siedendes Wasser rasch zersetzt (H., ST.). Bactericide Wirkung: H., ST. — $2C_6H_7N + ZnBr_2$ (H 125; E I 141). F: 270° (MENSCHUTKIN, BUTKOW, *Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.* **3**, 407; *C.* **1927** I, 2650). Tritt im Schmelzdiagramm des Systems Anilin-Zinkbromid auf und bildet Eutektika mit Anilin (nicht näher bestimmt) und mit Zinkbromid (F: 172°; 18,4 Gew.-% Anilin). — $2C_6H_7N + ZnI_2 + 2NaI = Na_2[Zn(C_6H_7N)_2I_4]$. Pulver. Unlöslich in Chloroform und Benzol, löslich in Alkohol, Aceton und warmem Wasser (SPACU, VOICU, *Bulet. Cluj* **4**, 42; *C.* **1928** II, 1196). An der Luft beständig. Wird durch Essigsäure und Mineralsäuren zersetzt. — $2C_6H_7N + KI + ZnI_2 = [Zn(C_6H_7N)_2]I_2 + KI$. Krystallpulver. Unlöslich in Chloroform, Benzol und Pyridin, löslich in anderen organischen Lösungsmitteln (SP., V., *Bulet. Cluj* **3**, 321; *C.* **1927** II, 2171). An der Luft beständig. — $2C_6H_7N + ZnI_2 + 2KI = K_2[Zn(C_6H_7N)_2I_4]$. Krystallpulver. Löslich in Alkohol und heißem Aceton (SP., V., *Bulet. Cluj* **3**, 321; *C.* **1927** II, 2171). Im Dunkeln ziemlich beständig. Wird durch Essigsäure und Mineralsäuren zersetzt.

$2C_6H_7N + CdCl_2$ (H 125). Krystalle (aus Alkohol oder Aceton) (GEBAUER, *Z. anorg. Ch.* **176**, 283). Einw. von Acetylen: G. — Verbindung mit Cadmium-[2-sulfo-benzoat] $3C_6H_7N + CdC_7H_4O_3S$. Krystalliner Niederschlag. Verändert sich nicht bis 350° (HAHN, WOLF, *Z. anorg. Ch.* **144**, 130). — $2C_6H_7N + 2NaI + CdI_2 + 4H_2O = [Cd(C_6H_7N)_2(H_2O)_4]I_2 + 2NaI$. Krystallpulver. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol und Aceton mit gelber Farbe, unlöslich in Benzin und Chloroform (SPACU, VOICU, *Bulet. Cluj* **3**, 321; *C.* **1927** II, 2171). — $4C_6H_7N + CuCl_2 + CdCl_2 = [Cu(C_6H_7N)_4][CdCl_4]$. Graue Blättchen. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln (SP., *Bulet. Cluj* **3** [1926], 9). Wird durch Wasser zersetzt. — $2C_6H_7N + BaCl_2 + CdCl_2 = [Ba(C_6H_7N)_2][CdCl_4]$. Pulver. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln; löst sich in Wasser und Säuren unter Zersetzung (SP., CATON, *Bulet. Cluj* **2**, 49; *C.* **1924** I, 1651). — $2C_6H_7N + BaBr_2 + CdBr_2 + 2H_2O = [Ba(C_6H_7N)_2(H_2O)_2][CdBr_4]$. Luftbeständiges Pulver. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Chloroform und Pyridin (SP., CREANGA, *Bulet. Cluj* **2**, 277; C. **1925** I, 2434). — $2C_6H_7N + BaI_2 + CdI_2 + 2H_2O = [Ba(C_6H_7N)_2(H_2O)_2][CdI_4]$. Am Licht wenig beständiges Krystallpulver. Löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Chloroform und Benzol (SP., V., *Bulet. Cluj* **4**, 42; *C.* **1928** II, 1196). — $6C_6H_7N + 2CdCl_2 + MnCl_2$ s. S. 70.

$8C_6H_7N + 8HCl + HgCl_2$. Nadeln. F: 231,5° (BYRKIT, DEHN, *Am. Soc.* **51**, 1170). — $3C_6H_7N + HCl + 2HgCl_2$. Nadeln. Erweicht bei 160°; F: 167° (B., D.). — $2C_6H_7N + HgCl_2$ (H 126). Erweicht bei 130° unter Umwandlung in das Salz $C_6H_7N + HgCl_2$ (s. u.) (B., D.). Zerfällt bei der Wasserdampfdestillation in die Komponenten (SACHS, *M.* **46**, 138, 141). Gibt mit Schwefelammonium-Lösung sofort Quecksilbersulfid (S.). — $C_6H_7N + HgCl_2$ (H 126). Gelblich (S.). F: 188° (B., D.). Verhält sich bei der Wasserdampfdestillation und bei der Einw. von Schwefelammonium wie das Salz $2C_6H_7N + HgCl_2$ (S.). — $C_6H_7N + HgBr_2$ (E I 141). F: 127° (B., D.). — $C_6H_7N + HBr + 2HgBr_2$. Tafeln. F: 156° (B., D.). — $C_6H_7N + HI + HgI_2$ (H 126). Gelb. F: 61° (B., D.). — $4C_6H_7N + HgCl_2 + MnCl_2 + 4H_2O$ s. S. 70. — Anilin-N-quecksilberchlorid $C_6H_5 \cdot NH \cdot HgCl$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 3 g Anilin in Alkohol mit einer Lösung von 3 g Natriumdicarbonat und einer heißen wäßrigen Lösung von 9 g Quecksilber(II)-chlorid (NEOGI, CHATTERJI, *J. indian chem. Soc.* **5**, 228; *C.* **1928** II, 982). Gelber Niederschlag. Unlöslich in Chloroform, Alkohol und Äther, löslich in verd. Mineralsäuren. — Verbindung von Anilin-N-quecksilberacetat mit Essigsäure, „Anilinacetat-N-mercuriacetat" $C_6H_5 \cdot NH \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 + CH_3 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verreiben von Anilin mit Quecksilber(II)-acetat oder besser durch Umsetzung von Anilin mit Quecksilber(II)-acetat in Gegenwart von Eisessig in Methanol (ALBERT, SCHNEIDER, *A.* **465**, 259, 269). Nadeln. F: 87°; die Schmelze erstarrt sehr schnell wieder. Geht langsam beim Aufbewahren, rascher beim Schmelzen oder beim Kochen mit Wasser oder Alkohol in 4-Acetoxymercuri-anilin und 2.4-Bis-acetoxymercuri-anilin über. Gibt mit Natriumjodid-Lösung Quecksilber(II)-jodid. Beim Schütteln mit Äther entsteht ein bei 154° schmelzendes Produkt.

Salz der Bis-cycloheptan-cis-diol-(1.2)-borsäure $C_6H_7N + H[B(C_7H_{12}O_2)_2]$. *B.* Durch Einw. von Anilin auf die flüssigen Anteile, die bei der Umsetzung von Cycloheptan-cis-diol-(1.2) (E II **6**, 750) mit Borsäure in wäßr. Lösung erhalten werden (HERMANS, *Versl. Akad. Amsterdam* **31**, 632; *C.* **1923** III, 1340; vgl. a. *Z. anorg. Ch.* **142**, 110). Nadeln. F: ca. 50°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. — Salz der Dibrenzcatechinborsäure $C_6H_7N + H[B(C_6H_4O_2)_2]$ (E I 141). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther (MEULENHOFF, *R.* **44**, 153, 154). Zerfällt beim Erhitzen im Vakuum auf 100 bzw. 140° in Dibrenzcatechinborsäure und Anilin (MEU.; H., *Z. anorg. Ch.* **142**, 108). — Salz der Bis-[4-chlor-brenzcatechin]-borsäure (E II **6**, 787) $C_6H_7N + H[B(C_6H_3O_2Cl)_2]$. Nadeln (BÖESEKEN, MIJS, *R.* **44**, 759). — Salz der Bis-[3-nitro-brenzcatechin]-borsäure (E II **6**, 789) $C_6H_7N + H[B(C_6H_3O_4N)_2]$. Gelbgrüne Nadeln. Schwer löslich in kaltem

Wasser mit gelbgrüner Farbe, leichter in warmem Wasser unter Hydrolyse und Rotfärbung (MEU., *R.* **44**, 158). Gibt das Anilin beim Erhitzen im Vakuum nur teilweise ab. — Salz der Bis-[4-nitro-brenzcatechin]-borsäure (vgl. E II **6**, 790) $C_6H_7N + H[B(C_6H_3O_4N)_2]$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser mit gelber Farbe, leichter in heißem Wasser unter Hydrolyse und Braunrotfärbung (MEU., *R.* **44**, 158). Gibt das Anilin beim Erhitzen im Vakuum nur teilweise ab. — Salz der Dipyrogallolborsäure $C_6H_7N + H[B(C_6H_3O_3)_2]$ s. E II **6**, 1064. — Salz der Bor-bis-[cyclopentanol-(1)-carbonsäure-(1)] $C_6H_7N + H[B(C_6H_8O_3)_2]$ s. E II **10**, 3. — Salz der Bordisalicylsäure (vgl. E II **10**, 33) $C_6H_7N + H[B(C_7H_4O_3)_2]$. Blättchen. F: 229—231° (MEULENHOFF, *R.* **44**, 163). Löslich in Alkohol und Aceton; die wäßr. Lösung reagiert sauer. Bleibt beim Erhitzen im Vakuum auf 140° fast unverändert. Spaltet bei der Einw. von Wasser langsam, beim Ansäuern sofort Salicylsäure ab; gibt mit Eisenchlorid sofort die Farbreaktion der Salicylsäure. Schmeckt sehr bitter. — Salz einer Boräpfelsäure $3 C_6H_7N + B[O \cdot C_4H_5O_5]_3$. Krystalle. $[\alpha]_{578}$: —7,4° (Wasser; c = 12,5) (DARMOIS, *J. Chim. phys.* **23**, 156).

$3 C_6H_7N + AlCl_3 + 3 HCl$. Krystalle (BYRKIT, DEHN, *Am. Soc.* **51**, 1170). — $Al(NH \cdot C_6H_5)_3 + AlI_3 + (C_2H_5)_2O$. *B.* Aus Äthylaluminiumdijodid (E II **4**, 1025) und Anilin in äther. Lösung (LEONE, *G.* **55**, 309; *R. A. L.* [6] **1**, 232). Krystalliner Niederschlag. Löslich in Äther und Benzol. Wird durch Wasser zersetzt. — Verbindung mit Yttrium-acetylacetonat (E II **1**, 835) $C_6H_7N + Y(C_5H_7O_2)_3$. Nadeln. F: 109° (JANTSCH, MEYER, *B.* **53**, 1586). — Verbindung mit Lanthan-acetylacetonat (E II **1**, 835) $C_6H_7N + La(C_5H_7O_2)_3$. Nadeln. F: 192° (J., M., *B.* **53**, 1583).

$2 C_6H_7N + 2 HF + SiF_4 = 2 C_6H_7N + H_2SiF_6$ (H 126). Sublimiert unzersetzt bei ca. 230° (JACOBSON, PRAY, *Am. Soc.* **50**, 3055, 3056). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in heißem Aceton, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln (J., P.). Gibt beim Erhitzen auf höhere Temperaturen SiF_4 ab (vgl. dagegen die Angaben im Hauptwerk) (J., P.). Empfindlichkeit der Reaktion mit Bariumchlorid (Fällung von $Ba[SiF_6]$): LUTZ, *Fr.* **60**, 212.

$C_6H_7N + HI + SnI_2$. Gelbe Nadeln (KARANTASSIS, *Bl.* [4] **39**, 44; *A. ch.* [10] **8**, 92). — $3 C_6H_7N + 3 HCl + SnCl_4$. Nadeln (BYRKIT, DEHN, *Am. Soc.* **51**, 1170). — $2 C_6H_7N + SnCl_4$. Tafeln (aus Nitrobenzol). Schwer löslich in heißem Nitrobenzol, unlöslich in anderen indifferenten Lösungsmitteln (HIEBER, *A.* **444**, 261). Zersetzt sich oberhalb 200°. Wird durch siedendes Wasser zersetzt. — $2 C_6H_7N + 2 HCl + SnCl_4 = 2 C_6H_7N + H_2SnCl_6$ (H 127; E I 142). Vgl. dazu GUTBIER, KUNZE, GÜHRING, *Z. anorg. Ch.* **128**, 176. — $2 C_6H_7N + 2 HCl + SnCl_4 + 3 H_2O$ (H 127). Konnte nicht wieder erhalten werden (G., K., G.). — $2 C_6H_7N + SnBr_4$. Mikroskopische Nadeln (aus Nitrobenzol). Zersetzt sich oberhalb 150° (HIEBER, *A.* **444**, 261). — $2 C_6H_7N + 2 HBr + SnBr_4 = 2 C_6H_7N + H_2SnBr_6$ (H 127). Vgl. dazu COSTEANU, *B.* **60**, 2224. — $2 C_6H_7N + H_2SO_4 + Sn(SO_4)_2$. Hellgraue, zerfließliche Krystalle. Wird durch Wasser sehr leicht zersetzt (DRUCE, *Chem. N.* **128**, 33; *C.* **1924** I, 1019). — Additionsprodukte aus Anilin und Trimethylzinnchlorid und analogen Verbindungen s. S. 77.

$3 C_6H_7N + PbCl_2$. Nadeln. D^{18}: 1,98 (MANDAL, *B.* **54**, 705, 706). Zerfällt bei 20—22°, namentlich im Licht, rasch in die Komponenten; ist unter Anilin bis 83—85° beständig. Wird durch Wasser und organische Lösungsmittel zersetzt. — $C_6H_7N + PbCl_2$. Nadeln (BYRKIT, DEHN, *Am. Soc.* **51**, 1170). — $2 C_6H_7N + PbBr_2$. Nadeln. D^{17}: 2,47 (M., *B.* **54**, 706). Wird durch Wasser und organische Lösungsmittel zersetzt. Geht beim Aufbewahren bei Zimmertemperatur in ein gelbes, an der Luft beständiges Salz $2 C_6H_7N + 3 PbBr_2$ über. — $12 C_6H_7N + 3 PbCl_2 + PbBr_2$. Nadeln (M., *B.* **54**, 707). — $C_6H_7N + PbI_2$. Gelbe Nadeln. D^{18}: 3,80 (M., *B.* **54**, 707). Gibt das Anilin beim Erwärmen auf 50° oder beim Behandeln mit Wasser langsam, beim Behandeln mit Alkohol oder Äther rasch ab. — $C_6H_7N + HCNS + PbI_2$. Gelblicher amorpher Niederschlag oder gelbe Prismen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aceton (VOURNAZOS, *Z. anorg. Ch.* **155**, 245). Gegen heißes Wasser sehr beständig. — $14 C_6H_7N + 6 PbBr_2 + PbI_2$. *B.* Beim Sättigen von Anilin mit $PbBr_2$ und PbI_2 bei Wasserbadtemperatur (MANDAL, *B.* **54**, 707). Fast farblose Nadeln. Geht beim Behandeln mit Alkohol in ein gelbes Salz $4 C_6H_7N + 6 PbBr_2 + PbI_2$ über. — $8 C_6H_7N + 3 PbBr_2 + PbI_2$. *B.* Beim Sättigen von Anilin mit $PbBr_2$ und PbI_2 bei Siedetemperatur (M., *B.* **54**, 708). Nadeln. Geht beim Behandeln mit Alkohol in ein gelbes Salz $2 C_6H_7N + 3 PbBr_2 + PbI_2$ über.

$3 C_6H_7N + AsCl_3$ („Trianilinarsin-hydrochlorid") (vgl. H 127). Zur Konstitution vgl. SCHMIDT, *Am. Soc.* **43**, 2450. *B.* Aus Anilin und $AsCl_3$ in Heptan bei 0° (SCH., *Am. Soc.* **43**, 2451). Hellgelbe Krystalle (durch Vakuumsublimation). F: 148—150° (unter geringer Zersetzung). Unlöslich in Aceton, Äther, Benzol und Chloroform. Oxydiert sich an der Luft. Gibt beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol As_2O_3 und Anilinhydrochlorid. — $3 C_6H_7N + 3 HBr + AsBr_3$. Pulver (BYRKIT, DEHN, *Am. Soc.* **51**, 1170). — $C_6H_7N + HCl + AsBr_3$ (nachgewiesen durch thermische Analyse). Zersetzt sich bei 133° (PUSCHIN, LÖWY, *Z. anorg. Ch.* **150**, 169, 170). — Salz der „Triglykolarsensäure" (vgl. E II **1**, 523) $C_6H_7N + H[As(C_2H_4O_2)_3]$. Luftbeständige Krystalle (aus Alkohol) (ENGLUND, *J. pr.* [2] **120**, 180). — Salze der inaktiven Tribrenzcatechinarsensäure (vgl. E II **6**, 772): $2 C_6H_7N + H[As(C_6H_4O_2)_3] + H_2O$. Krystalle

(Weinland, Heinzler, *B.* **53**, 1368). — $C_6H_7N + H[As(C_6H_4O_2)_3] + H_2O$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser (W., H., *B.* **53**, 1367). — Jodostibiat $4\,C_6H_7N + 4\,HI + SbI_3$ (H 127). Beim Kochen einer salzsauren Lösung mit Quecksilber entsteht ein Jodomercuriat (Caille, Viel, *C. r.* **179**, 690). — Salz der Antimonylweinsäure $C_6H_7N + H[(SbO)C_4H_4O_6] + H_2O$ (E I 142; vgl. H 127). F: 162° (korr.) (Fargher, Gray, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **18**, 350; *C.* **1922** I, 653). 100 g Wasser lösen bei 18,5° 100 g Monohydrat. Letale Dosis bei Mäusen: F., G., *J. Pharmacol. exp. Therap.* **18**, 359. — $C_6H_7N + BiF_3 + CH_3\cdot CO_2H$. Prismen (Vournazos, *C. r.* **176**, 1558). — $C_6H_7N + HCl + BiCl_3$. Krystalle. Sintert bei 210° (Byrkit, Dehn, *Am. Soc.* **51**, 1170). — $C_6H_7N + BiBr_3 + CH_3\cdot CO_2H$. Gelbe Tafeln (V., *C. r.* **176**, 1558; *Bl.* [4] **33**, 702). — $3\,C_6H_7N + 3\,HI + BiI_3$. Gelbe Nadeln (aus konz. Salzsäure). Leicht löslich in heißer konzentrierter Salzsäure (Bartholomew, Burrows, *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **60** [1926], 209; *C.* **1928** I, 2496). — $3\,C_6H_7N + 3\,HI + 4\,BiI_3$. Tiefrote Krystalle (François, Blanc, *Bl.* [4] **33**, 652).

$2\,C_6H_7N + TeBr_4$. Gelbes amorphes Pulver. Zersetzt sich oberhalb 100° (Lowy, Dunbrook, *Am. Soc.* **44**, 615, 616). Unlöslich in organischen Lösungsmitteln, leicht löslich in verd. Säuren. An der Luft beständig. Wird durch Wasser oder Alkohol unter Bildung von telluriger Säure zersetzt. Geht beim Umkrystallisieren aus verd. Bromwasserstoffsäure in ein Salz $4\,C_6H_7N + 4\,HBr + TeBr_4$ über.

Anilinsalz der Dioxalatodianilinochrom(III)-säure $C_6H_7N + H[Cr(C_2O_4)_2(C_6H_7N)_2]$ (im Vakuum bei 80°). *B.* Wurde aus cis-$K[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] + 2\,H_2O$ (E I **2**, 227) bei längerem Schütteln mit Anilin und etwas Salzsäure in Wasser erhalten (Meisenheimer, *A.* **438**, 233). Hellrosa. Fast unlöslich in kaltem Wasser und verd. Säuren; löst sich beim Kochen unter Zersetzung mit rotvioletter Farbe. — $C_6H_7N + H_2MoO_4 + MoO_3$. Krystalle (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Anilin, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln (Krause, Krauskopf, *Am. Soc.* **47**, 1690, 1692). Wird durch Alkalilauge zersetzt. — Anilin-dimolybdo-l-malat $4\,C_6H_7N + H_4[(MoO_3)_4(C_4H_4O_5)_2] + H_2O$. Krystalle (aus Wasser). $[M]^{20}_{546,1}$: +2250°, +2350° und +2405° (Wasser; c = 0,5, 1 und 1,5) (Darmois, Gabiano, *C. r.* **182**, 270; D., *Bl.* [4] **39**, 625, 626). — $3\,C_6H_7N + 3\,HCl + 2\,WCl_3 = [C_6H_5\cdot NH_3]_3[W_2Cl_9]$. Grüngelbe Blättchen. 100 cm³ der bei 20° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 0,37 g (Collenberg, Sandved, *Z. anorg. Ch.* **130**, 15). — $2\,C_6H_7N + 2\,HCl + WOCl_3 = [C_6H_5\cdot NH_3]_2[WOCl_5]$ (E I 142). Wurde von C., Guthe (*Z. anorg. Ch.* **134**, 323) in blaugrünen Nadeln erhalten. — Salz der Dibrenzcatechinwolframsäure (vgl. E II **6**, 774) $2\,C_6H_7N + H_2[WO_2(C_6H_4O_2)_2] + H_2O$. Braune Blättchen, unter dem Mikroskop tiefgelbe Tafeln. Löslich in Wasser, läßt sich aber nicht daraus umkrystallisieren (Weinland, Mitarb., *Z. anorg. Ch.* **150**, 199). — Verbindung mit Uranylacetylacetonat (vgl. E II **1**, 836) $C_6H_7N + UO_2(C_5H_7O_2)_2 + C_5H_8O_2$. Orangegelbes Krystallpulver. Leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwer in Äther und Wasser (Hager, *Z. anorg. Ch.* **162**, 85). — Verbindung mit Uranylsalicylat (vgl. E II **10**, 35) $C_6H_7N + UO_2(C_7H_5O_3)_2$. Hellrotes Krystallpulver (W., H., *Z. anorg. Ch.* **160**, 194, 199). Sehr schwer löslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol, leicht löslich in Methanol; die Lösung in Alkohol ist hellorange, die in Methanol dunkelorange. — Verbindung mit Uranyl-[3-oxy-benzoat] (vgl. E II **10**, 80) $C_6H_7N + H[UO_2(C_7H_5O_3)_3]$. Gelbes Krystallpulver (W., H., *Z. anorg. Ch.* **160**, 195, 203). Löslich in Wasser, Methanol und Alkohol mit gelber Farbe. — Verbindung mit Uranyl-[4-oxy-benzoat] (vgl. E II **10**, 91) $C_6H_7N + H[UO_2(C_7H_5O_3)_3] + 4\,H_2O$. Blaßgelbes Krystallpulver (W., H., *Z. anorg. Ch.* **160**, 195, 202). Leicht löslich in heißem Wasser, Methanol und Alkohol mit gelber Farbe, schwer in Äther.

$2\,C_6H_7N + 2\,HCl + MnCl_2 + 2\,H_2O$. Nadeln. F: 230° (Byrkit, Dehn, *Am. Soc.* **51**, 1170). — $C_6H_7N + HCl + MnCl_2$. Nadeln (B., D.). — $6\,C_6H_7N + 2\,CdCl_2 + MnCl_2 = [CdCl_6][Mn(C_6H_7N)_4][Cd(C_6H_7N)_2]$. Pulver. Unlöslich in Benzol, schwer löslich in Aceton und in kaltem Wasser, löslich in siedendem Wasser unter Zersetzung (Spacu, Caton, *Bulet. Cluj* **2**, 343; *C.* **1925** I, 2435). Leicht löslich in Essigsäure und in verd. Mineralsäuren. Gegen Licht empfindlich, an der Luft ziemlich beständig. — $4\,C_6H_7N + HgCl_2 + MnCl_2 + 4\,H_2O = [HgCl_4][Mn(C_6H_7N)_4] + 4\,H_2O$. Blättchen. Löslich in Wasser und in kaltem Alkohol und Aceton unter Zersetzung, sehr schwer löslich in siedendem Benzol, unlöslich in Chloroform (Sp., C., *Bulet. Cluj* **2**, 346; *C.* **1925** I, 2435). Beständig an der Luft, verändert sich am Licht. Wird durch verd. Mineralsäuren zersetzt.

Anilin-eisen(II)-cyanide: $4\,C_6H_7N + H_4[Fe(CN)_6]$ (H 128). Vgl. dazu Cumming, *Soc.* **123**, 2461. — $3\,C_6H_7N + H_4[Fe(CN)_6] + 3\,H_2O$. *B.* Aus Anilinhydrochlorid und $Na_4[Fe(CN)_6]$ in neutraler wäßriger Lösung (C., *Soc.* **123**, 2463). Löslich in Wasser. — $2\,C_6H_7N + H_4[Fe(CN)_6] + 2\,H_2O$. *B.* Aus Anilinhydrochlorid und $Na_4[Fe(CN)_6]$ in schwach saurer Lösung (C., *Soc.* **121**, 1293). Fast farblose beständige Krystalle. Fast unlöslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Anilin-eisen(III)-cyanid $3\,C_6H_7N + H_3[Fe(CN)_6] + C_2H_5\cdot OH$. *B.* Aus Anilin und $H_3[Fe(CN)_6]$ in Alkohol in der Kälte (C., *Soc.* **125**, 2542). Farblose Tafeln. Löslich in Wasser.

$2\,C_6H_7N + 2\,HCl + CoCl_2$. *B.* Aus Anilinhydrochlorid und Kobalt(II)-chlorid in Methyläthylketon (Byrkit, Dehn, *Am. Soc.* **51**, 1170). Blau. F: 135°. — $4\,C_6H_7N + HgCl_2 + CoCl_2 =$

$[HgCl_4][Co(C_6H_7N)_4]$. Blaue Blättchen. Löslich in siedendem Wasser mit rosa Farbe, in kaltem Alkohol und Aceton mit blauer Farbe, unlöslich in Benzol und Chloroform (SPACU, CATON, *Bulet. Cluj* **2**, 349; *C.* **1925** I, 2435). Gegen Licht empfindlich; an der Luft ziemlich beständig. Wird durch verd. Mineralsäuren zersetzt.

Chloro-anilino-diäthylendiamin-kobalt(III)-salze $[Co(C_6H_7N)en_2Cl]X_2$. *B.* Das Chlorid entsteht bei der Einw. von Anilin auf wäßr. Suspensionen von cis- oder trans-$[Coen_2Cl_2]Cl$ oder von cis-$[Coen_2(H_2O)Cl]Cl_2$ (MEISENHEIMER, *A.* **438**, 238, 242, 244). — Chlorid $[Co(C_6H_7N)en_2Cl]Cl_2 + H_2O$. Rotviolette Prismen (aus verd. Salzsäure). Unlöslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in Wasser und in starker Salzsäure, ziemlich schwer in verd. Salzsäure. Zersetzt sich bei längerem Erwärmen mit Wasser auf 70° oder bei der Einw. von kalter verdünnter Natronlauge. Beim Erwärmen mit Anilin entsteht $[Coen_3]Cl_3$. — Bromid $[Co(C_6H_7N)en_2Cl]Br_2 + 0{,}5\,H_2O$. Rotviolette Prismen. In Wasser etwas schwerer löslich als das Chlorid; sehr schwer löslich in verd. Bromwasserstoffsäure oder Kaliumbromid-Lösung. — Jodid $[Co(C_6H_7N)en_2Cl]I_2$. Rotbraune Prismen. Schwer löslich in Wasser. Zersetzt sich bereits bei 40—45°. — Chlorid-dithionat $[Co(C_6H_7N)en_2Cl]_2Cl_2(S_2O_6)$. Rötlich violette Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser. Beständiger als das Jodid. — Nitrat $[Co(C_6H_7N)en_2Cl](NO_3)_2$. Dunkelrote Krystalle (aus verd. Salpetersäure). Leicht löslich in Wasser und in konz. Salpetersäure, ziemlich schwer in verd. Salpetersäure. — Chlorid-nitrat $[Co(C_6H_7N)en_2Cl]Cl(NO_3)$. Rötlich violette Nadeln (aus Wasser durch Alkohol). — α-Brom-d-campher-π-sulfonat. Braunviolette Krusten ohne krystalline Struktur.

Verbindung mit Dipäonolnickel (vgl. E II 8, 295) $C_6H_7N + Ni(C_9H_9O_3)_2$. Krystalle (aus Anilin). Zersetzt sich bei 105—110° (PFEIFFER, GOLTHER, ANGERN, *B.* **60**, 313). — $2\,C_6H_7N + Ni(CN)_2$. Blaugrau (HERTEL, *Z. anorg. Ch.* **178**, 209). — $C_6H_7N + Ni(CN)_2 + 0{,}5\,H_2O$ (KÜSPERT, Dissert. [Bonn 1927], zit. bei HERTEL). — $7\,C_6H_7N + 2\,CdCl_2 + NiCl_2 + 5\,H_2O = [CdCl_6][Ni(C_6H_7N)_5(H_2O)][Cd(C_6H_7N)_2] + 4\,H_2O$. Grünes Krystallpulver. Löslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol und Chloroform (SPACU, CATON, *Bulet. Cluj* **3**, 109; *C.* **1927** I, 712). Lichtempfindlich. Beim Erhitzen erfolgt erst Wasserabgabe, dann Zersetzung. — $5\,C_6H_7N + HgCl_2 + NiCl_2 + 3\,H_2O = [HgCl_4][Ni(C_6H_7N)_5(H_2O)] + 2\,H_2O$. Hellgrünes Krystallpulver. Löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Aceton sowie in verd. Mineralsäuren unter Zersetzung (SP., C., *Bulet. Cluj* **2**, 350; *C.* **1925** I, 2435). An der Luft ziemlich beständig. Gibt beim Erhitzen erst unter Gelbfärbung Wasser ab und zersetzt sich dann.

$2\,C_6H_7N + PtCl_2$ (vgl. H 128). Über Salze dieser Zusammensetzung vgl. RÂY, GUHA, BOSE-RÂY, *J. indian chem. Soc.* **3**, 365, 366; *C.* **1927** I, 1943; RÂY, BOSE-RÂY, RAY-CHAUDHURY, *J. indian chem. Soc.* **5**, 145; *C.* **1928** II, 2543. — $2\,C_6H_7N + PtI_2 = [Pt(C_6H_7N)_2I_2]$. a) cis-Form. *B.* Durch Einw. von Anilin auf PtI_2 oder auf cis-$[Pt(NH_3)_2I_2]$ (SCHLEICHER, HENKEL, SPIES, *J. pr.* [2] **105**, 32). Hellgelbe Krystalle. Liefert mit Pyridin cis-$[Pt(C_6H_7N)_2(C_5H_5N)_2]I_2$. Löst sich leicht in wäßr. Äthylendiamin-Lösung unter Bildung von $[Pt(en)_2]I_2$. — b) trans-Form. *B.* Aus trans-$[Pt(NH_3)_2I_2]$ und Anilin (SCHL., H., SP., *J. pr.* [2] **105**, 32). Bronzefarben. Liefert mit Pyridin trans-$[Pt(C_6H_7N)_2(C_5H_5N)_2]I_2$. Löst sich schwer in wäßr. Äthylendiamin-Lösung unter Bildung von $[Pt(en)_2]I_2$. — trans-$[Pt(NH_3)_2(C_6H_7N)_2]I_2$. *B.* In sehr geringer Menge aus trans-$[Pt(NH_3)_2I_2]$ und Anilin (SCHL., H., SP.). — $2\,C_6H_7N + H_2PtI_6$ (E I 143). Vgl. dazu BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 109. — $2\,C_6H_7N + H_2Pt(SeCN)_6$. Rote monokline Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 130° (MINOZZI, *Atti Ist. veneto* **70** II [1910/11], 699). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Wird durch warmes Wasser zersetzt.

Salze und additionelle Verbindungen aus Anilin und organischen Verbindungen, die an früheren Stellen dieses Handbuches abgehandelt sind.

Vorbemerkung s. E I 143.

Verbindung mit Nitrobenzol $C_6H_7N + C_6H_5O_2N$ s. in Tabelle 3 auf S. 50. — Verbindung mit 1.3-Dinitrobenzol $C_6H_7N + C_6H_4O_4N_2$ (E I 143; vgl. H 115). F: 40° (DIMROTH, BAMBERGER, *A.* **438**, 112), 38,3—39,3° (korr.) (BUEHLER, HEAP, *Am. Soc.* **48**, 3169). — Verbindung mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol. *B.* Bei vorsichtigem Erwärmen der Komponenten unter Wasser auf 95° (I. G. Farbenind., D.R.P. 459548; *C.* **1928** II, 1617; *Frdl.* **16**, 333). Rot, krystallinisch. F: 69°. — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-toluol $C_6H_7N + C_7H_5O_6N_3$ (H 115). Tritt auch im Löslichkeitsdiagramm des binären Systems aus Trinitrotoluol und Anilin auf; F: 83,5° (TAYLOR, RINKENBACH, *Am. Soc.* **45**, 54). — Verbindung mit Triphenylmethan $C_6H_7N + C_{19}H_{16}$ (H 115). Die im Schmelzdiagramm des Systems Anilin-Triphenylmethan auftretende Verbindung schmilzt bei ca. 67,5° und bildet ein Eutektikum mit Triphenylmethan bei 67° und 82 Gew.-% Triphenylmethan (KREMANN, ODELGA, ZAWODSKY, *M.* **42**, 128; vgl. HARTLEY, THOMAS, *Soc.* **89** [1906], 1027). Zerfällt beim Waschen mit Alkohol in die Komponenten (WEIL, Mitarb., *B.* **61**, 1294).

Salz der Äthylschwefelsäure $C_6H_7N + C_2H_6O_4S$. Krystalle. F: 106,7—107° (POPELIER, *Bl. Soc. chim. Belg.* **35**, 271; *C.* **1927** I, 268). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer

in Äther. — Salz der Propylschwefelsäure $C_6H_7N + C_3H_8O_4S$. Krystalle. F: 108,5° bis 109° (P.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther. — Salz der Butylschwefelsäure $C_6H_7N + C_4H_{10}O_4S$. Krystalle. F: 111,5—112° (P.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther. — Salz der Isobutylschwefelsäure $C_6H_7N + C_4H_{10}O_4S$. Krystalle. F: 122—122,5° (P.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther. — Salz der Isoamylschwefelsäure $C_6H_7N + C_5H_{12}O_4S$. Krystalle. F: 123—123,5° (P.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther.

Anilinphenolat $C_6H_7N + C_6H_6O$ (H 120; E I 143). Über elektrische Leitfähigkeit in Alkohol vgl. Hölzl, *M.* **50**, 294. — Salz der „Diphenylphosphorsäure" $C_6H_7N + C_{12}H_{11}O_4P$ (H 120). F: 165° (Bernton, *B.* **55**, 3362). Wird durch Natronlauge zersetzt. — Salz des 2.4-Dinitro-phenols $C_6H_7N + C_6H_4O_5N_2$ (H 120; E I 143). Citronengelb. F: 78—79° (Hertel, *A.* **451**, 187), 76,7—77,3° (korr.) (Buehler, Heap, *Am. Soc.* **48**, 3170). — Salz des 2.5-Dinitro-phenols $C_6H_7N + C_6H_4O_5N_2$. Orangefarben. F: 77° (H.). — Salz des 2.6-Dinitro-phenols $C_6H_7N + C_6H_4O_5N_2$. Goldgelb. F: 98° (H.). — Anilinpikrat $C_6H_7N + C_6H_3O_7N_3$ (H 120; E I 143). Zersetzt sich bei 182° (Curtius, Bertho, *B.* **59**, 583). Kryoskopisches Verhalten (und Dissoziationsgrad) in verschiedenen Lösungsmitteln: Walden, *Ph. Ch.* **94**, 306, 320, 327, 336, 342; *C.* **1925** I, 1557; ebullioskopisches Verhalten in Essigester: Wessely, John, *M.* **48**, 7. Dichte und Viscosität von Lösungen in Methanol und Alkohol: Goldschmidt, Aarflot, *Ph. Ch.* **122**, 373, 375. Elektrische Leitfähigkeit in absolutem und wasserhaltigem Methanol: G., Aas, *Ph. Ch.* **112**, 427; in absolutem und wasserhaltigem Alkohol: G., *Ph. Ch.* **94**, 236; **99**, 126. Solvolytischer Dissoziationsgrad (aus der Leitfähigkeit berechnet): W., *Ph. Ch.* **94**, 306. — Salz des 2.4.6-Trinitro-m-kresols. Elektrische Leitfähigkeit in Methanol: G., Marum, Thomas, *Ph. Ch.* **129**, 225.

Salze des α-Naphthols: $2C_6H_7N + C_{10}H_8O$. Durch thermische Analyse nachgewiesen. F: 28° (Kremann, Lupfer, Zawodsky, *M.* **41**, 512, 513). Bildet Eutektika mit Anilin (bei —14° und 89 Gew.-% Anilin) und mit der folgenden Verbindung (bei 26,5°). — $C_6H_7N + C_{10}H_8O$. Durch thermische Analyse nachgewiesen. F: 32° (K., L., Z.). Bildet Eutektika mit α-Naphthol (bei 31,5° und 36,5 Gew.-% Anilin) und mit der vorangehenden Verbindung. — Salz des β-Naphthols $C_6H_7N + C_{10}H_8O$ (H 121). Tritt auch im Schmelzdiagramm des Systems Anilin-β-Naphthol auf; F: 82,2° (Kr., L., Z., *M.* **41**, 511, 513). Bildet Eutektika mit Anilin (bei 7° und 96 Gew.-% Anilin) und mit β-Naphthol (bei 80,5° und 30 Gew.-% Anilin).

Salz der Triglykolarsensäure s. S. 69. — Salz der Bis-cycloheptan-cis-diol-(1.2)-borsäure s. S. 68. — Salz des Brenzcatechins $C_6H_7N + C_6H_6O_2$ (H 121). Elektrische Leitfähigkeit in Alkohol: Hölzl, *M.* **50**, 298. — Salz der Dibrenzcatechinborsäure und analoge Verbindungen s. S. 68. — Salze der Tribrenzcatechinarsensäure s. S. 69. — Salz der Dibrenzcatechinwolframsäure s. S. 70. — Salz des Guajacols $C_6H_7N + C_7H_8O_2$. Durch thermische Analyse nachgewiesen. F: 17° (Puschin, Vaić, *M.* **47**, 529). Bildet Eutektika mit Anilin (bei —12° und 92 Mol-% Anilin) und mit Guajacol (bei +10,3° und 22 Mol-% Anilin). — Salz des 2.4.6-Trinitro-resorcins, Anilinstyphnat $C_6H_7N + C_6H_3O_8N_3$. Prismen. Zersetzt sich bei 120—140° (Jefremow, Ж. **59**, 392; *C.* **1928** I, 188). — Nachweis einer Verbindung mit 1 Mol Hydrochinon durch Leitfähigkeitsmessungen: Hölzl, *M.* **50**, 306.

Verbindungen mit Aceton. Nachweis einer Verbindung $C_6H_7N + C_3H_6O$ durch Dampfdruckmessung: Weissenberger, Schuster, Lielacher, *M.* **46**, 301; W., Henke, Sch., *Z. anorg. Ch.* **152**, 331; W., *Z. anorg. Chem.* **152**, 336. — $C_6H_7N + 2C_3H_6O$. Durch thermische Analyse nachgewiesen. E: —69,5° (Timmermans, *Bl. Soc. chim. Belg.* **37**, 412; *C.* **1929** II, 522). — Salz der α-Oxy-benzylphosphonsäure (vgl. E II 7, 176) $C_6H_7N + C_7H_9O_4P$. Krystalle (aus Alkohol). F: 201—202° (Zers.) (Conant, MacDonald, *Am. Soc.* **42**, 2343). K-Röntgenabsorptionsspektrum: Stelling, *Ph. Ch.* **117**, 169. — Verbindungen mit Yttrium-acetylacetonat und mit Lanthanacetylacetonat s. S. 69; mit Uranyl-acetylacetonat s. S. 70. — Salz des ms-Isonitroso-propionylacetons (vgl. E II 1, 859) $C_6H_7N + C_6H_9O_3N$. Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 121° (Küster, *Ch. Zelle Gewebe* **12**, 16; *C.* **1925** I, 2080). Löslich in Äther. — Salz des 3.6.7-Tribrom-2-oxy-naphthochinons-(1.4) (vgl. E II 8, 347) $C_6H_7N + C_{10}H_3O_3Br_3$ (bei 120°). Dunkelrote Krystalle (aus Alkohol). F: 188—189° (Kohn, Schwarz, *M.* **46**, 352). — Verbindung mit Di-anthrachinonyl-(2)-sulfoxyd (vgl. E II 8, 396). Orangebraune Krystalle. Zersetzt sich bei 190° (Perkin, Sewell, *Soc.* **123**, 3038).

Anilinformiat. *B.* Aus Anilin und Ameisensäure in Äther oder Chloroform + Petroläther (Masriera, *C.* **1924** II, 1835). Krystalle. F: 64° (Ma.). Löslich in Wasser (Ma.). Elektrische Leitfähigkeit in absolutem und wasserhaltigem Alkohol: Goldschmidt, *Ph. Ch.* **99**, 137; in Methanol bei Gegenwart von Anilin: G., Melbye, *Ph. Ch.* [A] **143**, 154. Geht allmählich in Formanilid über (Ma.). — Anilin-eisencyanide s. S. 70; Verbindungen mit Nickelcyanid s. S. 71.

Anilinacetat $C_6H_7N + C_2H_4O_2$ (H 118; E I 144). Phasengrenzpotential zwischen Lösungen in Wasser und Isoamylalkohol: ALLEMANN, *Z. El. Ch.* **34**, 377. — Im Schmelzdiagramm des Systems Anilin-Essigsäure treten eine Verbindung $C_6H_7N + 2C_2H_4O_2$ (F: 16,7°) und eine metastabile Verbindung $2C_6H_7N + C_2H_4O_2$ (F: —19,4°) auf; die Verbindung $C_6H_7N + 2C_2H_4O_2$ bildet Eutektika mit Anilin (bei ca. —15° und 82 Mol-% Anilin) und mit Essigsäure (bei ca. —4° und 16 Mol-% Anilin) (O'CONNOR, *Soc.* **119**, 400; vgl. a. KREMANN, WEBER, ZECHNER, *M.* **46**, 220). — „Anilinacetat-N-mercuriacetat" s. S. 68. — $C_6H_7N + BiF_3 + CH_3 \cdot CO_2H$ und $C_6H_7N + BiBr_3 + CH_3 \cdot CO_2H$ s. S. 70. — Nachweis einer Verbindung mit 0,5 Mol Methylacetat durch Dampfdruckmessung: WEISSENBERGER, SCHUSTER, LIELACHER, *M.* **46**, 302; W., *Z. anorg. Ch.* **152**, 336. — Dichloracetat $C_6H_7N + C_2H_2O_2Cl_2$ (H 118). *B.* Aus dem Trichloracetat durch Behandeln mit Kupferpulver in heißem Benzol (DOUGHTY, BLACK, *Am. Soc.* **47**, 1092). F: 122—123° (korr.) (D., *Am. Soc.* **47**, 1097). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff (D.). Dichte und Viscosität von Lösungen in Methanol und Alkohol: GOLDSCHMIDT, AARFLOT, *Ph. Ch.* **122**, 373, 375. Elektrische Leitfähigkeit in absolutem und wasserhaltigem Methanol: G., AAS, *Ph. Ch.* **112**, 442; in absolutem und wasserhaltigem Alkohol: G., *Ph. Ch.* **99**, 138. — Trichloracetate: $C_6H_7N + C_2HO_2Cl_3$ (H 118; E I 144). Tafeln und Prismen (aus Wasser oder Alkohol). Schmilzt je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens zwischen 142° und 163° (DOUGHTY, *Am. Soc.* **47**, 1096; vgl. a. WHEELER, SMITH, *Am. Soc.* **45**, 1996). Fast unlöslich in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (D.). Geht beim Behandeln mit Kupferpulver in heißem Benzol in das Dichloracetat über (D., BLACK, *Am. Soc.* **47**, 1092). — $C_6H_7N + C_2HO_2Cl_3 + H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Löslichkeit in Wasser bei 55°: 33,21, bei 15°: 3,28% (FLORENCE, *Bl.* [4] **41**, 1099). — $C_6H_7N + 2C_2HO_2Cl_3$. Nadeln (aus Chlorbenzol). F: 107—108° (korr.) (D., *Am. Soc.* **47**, 1096). — Salz der α.α.β-Trichlor-buttersäure $C_6H_7N + C_4H_5O_2Cl_3$ (E I 144). Dichte und Viscosität von Lösungen in Methanol und Alkohol: GOLDSCHMIDT, AARFLOT, *Ph. Ch.* **122**, 373, 375. Elektrische Leitfähigkeit in absolutem und wasserhaltigem Alkohol: G., *Ph. Ch.* **99**, 139.

Salz der Propiolsäure $C_6H_7N + C_3H_2O_2 + {}^1/_2 H_2O$. Prismen (aus Alkohol). F: 71—72° (Zers.) (STRAUS, VOSS, *B.* **59**, 1689).

Anilinbenzoat $C_6H_7N + C_7H_6O_2$ (H 122; E I 144). Dichte und Viscosität von Lösungen in Methanol und Alkohol: GOLDSCHMIDT, AARFLOT, *Ph. Ch.* **122**, 373, 375. Elektrische Leitfähigkeit in Methanol: G., MATHIESEN, *Ph. Ch.* **119**, 453; in Alkohol von verschiedenem Wassergehalt: G., *Ph. Ch.* **99**, 136. — 2-Nitro-benzoat. Elektrische Leitfähigkeit in absolutem und wasserhaltigem Alkohol: G., *Ph. Ch.* **99**, 133. — 3-Nitro-benzoat $C_6H_7N + C_7H_5O_4N$ (H 122). Elektrische Leitfähigkeit in Alkohol von verschiedenem Wassergehalt: G., *Ph. Ch.* **99**, 134. — 4-Nitro-benzoat. Elektrische Leitfähigkeit in Alkohol von verschiedenem Wassergehalt: G., *Ph. Ch.* **99**, 134. — 2.4-Dinitro-benzoat. Dichte und Viscosität einer Lösung in Methanol: G., AARFLOT, *Ph. Ch.* **122**, 375. Elektrische Leitfähigkeit in absolutem und wasserhaltigem Methanol: G., AAS, *Ph. Ch.* **112**, 441; in Alkohol von verschiedenem Wassergehalt: G., *Ph. Ch.* **99**, 135. — 3.5-Dinitro-benzoat. Dichte und Viscosität einer Lösung in Methanol: G., AAR., *Ph. Ch.* **122**, 375. Elektrische Leitfähigkeit in absolutem und wasserhaltigem Methanol: G., AAS, *Ph. Ch.* **112**, 440; in etwas Wasser enthaltendem Alkohol: G., *Ph. Ch.* **99**, 135. — Phenylacetat (H 122). Elektrische Leitfähigkeit in Methanol: G., MATHIESEN, *Ph. Ch.* **119**, 454; in wenig Wasser enthaltendem Alkohol: G., *Ph. Ch.* **99**, 136.

Anilinsalz der cis-Zimtsäure (Allozimtsäure) (H 122). Krystalle (aus Benzol). F: 82—83° (EISENLOHR, HASS, *Ph. Ch.* [A] **173** [1935], 253). — Salze der 2-Chlor-α-brom-zimtsäure, der Allo-2-chlor-α-brom-zimtsäure, der 3-Chlor-α-brom-zimtsäure, der Allo-3-chlor-α-brom-zimtsäure und der Allo-4-chlor-α-brom-zimtsäure s. E II **9**, 399, 400. — Salz der Allo-2-nitro-α-[4-chlor-phenyl]-zimtsäure (vgl. E II **9**, 485) $C_6H_7N + C_{15}H_{10}O_4NCl$. Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 124° (NYLÉN, *B.* **53**, 161).

Anilinoxalate: $2C_6H_7N + C_2H_2O_4$ (H 118; E I 144). Zersetzt sich bei schnellem Erhitzen bei 164—166° (MAZUREWITSCH, Ж. **61**, 1311). Schwer löslich in Aceton. — $C_6H_7N + C_2H_2O_4$ (H 118). Tafeln (aus wäßr. Alkohol). Zersetzt sich bei schnellem Erhitzen bei 150—151° (M.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton (M.). Extraktion von Säure aus der wäßr. Lösung durch Äther: SABALITSCHKA, KUBISCH, *Z. anorg. Ch.* **134**, 81, 85. — „Tetraoxalat" $C_6H_7N + 2C_2H_2O_4$. Nadeln. F: 155° (Zers.) (RAMBECH, *J. Pharm. Chim.* [8] **1**, 151; *C.* **1925** I, 1864). Leicht löslich in Wasser und warmem verdünnten Alkohol. — $C_6H_7N + H[Cr(C_2O_4)_2(C_6H_7N)_2]$ s. S. 70. — „Tetramalonat" $C_6H_7N + 2C_3H_4O_4$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 87—89° (R., *J. Pharm. Chim.* [8] **1**, 152; *C.* **1925** I, 1864). — „Tetrasuccinat" $C_6H_7N + 2C_4H_6O_4$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 127° (R.). — Salz der Tetrachlorbernsteinsäure $2C_6H_7N + C_4H_2O_4Cl_4$. Krystalle. F: 149—150° (korr.) (DOUGHTY, FREEMAN, *Am. Soc.* **44**, 639). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, schwer in Äther, ziemlich schwer in Wasser, löslich in Benzol, leicht löslich in heißem Alkohol. Spaltet beim Aufbewahren oder Kochen mit Wasser leicht Salzsäure ab. — Salz der Sebacinsäure (H 118). Existiert nicht;

die von GEHRING (*C. r.* **104**, 1451) so bezeichnete Substanz war freie Sebacinsäure (RAMBECH, *J. Pharm. Chim.* [8] **1**, 150; *C.* **1925** I, 1864).

Salz der Chlorfumarsäure (H 119). Liefert beim Erhitzen auf 170—180° Chlormaleinsäureanil (Syst. Nr. 3202) und wenig Phenyliminosuccinanil (Syst. Nr. 3237) (CHATTAWAY, PARKES, *Soc.* **125**, 466). — Saures Maleinat (H 119). Extraktion von Säure aus der wäßr. Lösung durch Äther: SABALITSCHKA, KUBISCH, *Z. anorg. Ch.* **134**, 81, 85. — Salz der Chlormaleinsäure. Verhält sich beim Erhitzen wie das Salz der Chlorfumarsäure (CH., P.). — Salz der 1-Brom-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (vgl. E II **9**, 514) $2\,C_6H_7N + C_5H_5O_4Br$. Nadeln. F: 130° (INGOLD, *Soc.* **119**, 325), 132° (ING, PERKIN, *Soc.* **127**, 2394). — Salz der 2-Nitro-benzylidenmalonsäure (vgl. E II **9**, 641) $C_6H_7N + C_{10}H_7O_6N$. Krystalle (aus Alkohol). F: 130—131° (Zers.) (BOEHM, *Ar.* **1929**, 709). Löslich in siedendem Wasser und in warmem Alkohol und Aceton. — Salz der 4-Nitro-benzylidenmalonsäure (vgl. E II **9**, 641) $C_6H_7N + C_{10}H_7O_6N$. Krystalle (aus Essigester + Petroläther). F: 146—147° (B.).

Salz des Cyanmalonsäure-methylester-amids (vgl. E II **2**, 680) $C_6H_7N + C_5H_6O_3N_2$ und des Cyanmalonsäureäthylesteramids (vgl. E II **2**, 680) $C_6H_7N + C_6H_8O_3N_2$ s. H **25**, 210. — Salz der 1-Cyan-cyclohexan-cyanessigsäure-(1) (vgl. E II **9**, 705) $C_6H_7N + C_{10}H_{12}O_2N_2$. Krystalle. F: 98° (DICKENS, HORTON, THORPE, *Soc.* **125**, 1836). — Salz der β.δ-Diphenyl-α.γ.δ-tricyan-n-valeriansäure (vgl. E II **9**, 734) $C_6H_7N + C_{20}H_{15}O_2N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 173° (HENZE, *J. pr.* [2] **118**, 215; vgl. H., *J. pr.* [2] **119**, 159). Schwer löslich in Alkohol.

Salz der Trichlormethansulfinsäure (vgl. E II **3**, 16) $C_6H_7N + CHO_2Cl_3S$. *B.* Bei der Einw. von überschüssigem Anilin auf Trichlormethansulfochlorid (E II **3**, 16) (BATTEGAY, KERN, *Bl.* [4] **41**, 41; vgl. MCGOWAN, *J. pr.* [2] **30** [1884], 290; HANTZSCH, *A.* **296** [1897], 87). Blättchen (aus Essigester + Benzol). F: 145°. Löslich in Wasser mit saurer Reaktion. Wird durch Sodalösung in die Komponenten zerlegt, durch Natronlauge weitgehend zersetzt. — $C_6H_7N + HCNS + PbI_2$ s. S. 69. — $2\,C_6H_7N + H_2Pt(SeCN)_6$ s. S. 71. — Salz der Diglykolsäure (vgl. H 234; E I 90) $C_6H_7N + C_4H_6O_5$. Nadeln. F: 177° (SIDO, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **31**, 126; *C.* **1921** III, 33). Geht bei der Destillation unter vermindertem Druck in Diglykolsäure-anil $O{<}{CH_2\cdot CO \atop CH_2\cdot CO}{>}N\cdot C_6H_5$ (Syst. Nr. 4298) über. — Salze der racemischen Thiocarbonyl-bis-thiomilchsäure (E II **3**, 211): $2\,C_6H_7N + C_7H_{10}O_4S_3$. Gelbes Krystallpulver. F: 135° (Zers.) (HOLMBERG, *Ark. Kemi* 8, Nr. 8, S. 8; *C.* **1922** III, 430). — $C_6H_7N + C_7H_{10}O_4S_3$. Gelbe Krystallkrusten. F: 134—135° (Ho.). — Anilinsalicylat $C_6H_7N + C_7H_6O_3$ (H 123; E I 145). Kryoskopisches Verhalten (Dissoziationsgrad) in Eisessig, Diphenylamin, Phenol und Naphthalin: WALDEN, *Ph. Ch.* **94**, 321, 329, 338, 343; *C.* **1925** I, 1557; ebullioskopisches Verhalten in Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Äther: W., *Ph. Ch.* **94**, 340, 344; *C.* **1925** I, 1557, 1674. Dichte und Viscosität von Lösungen in Methanol und Alkohol: GOLDSCHMIDT, AARFLOT, *Ph. Ch.* **122**, 373, 375. Elektrische Leitfähigkeit in absolutem und wasserhaltigem Methanol: G., AAS, *Ph. Ch.* **112**, 439; in wasserhaltigem Alkohol: G., *Ph. Ch.* **99**, 131. Phasengrenzpotential zwischen Lösungen in Wasser und in Butylalkohol oder Isoamylalkohol: ALLEMANN, *Z. El. Ch.* **34**, 377, 378. — Salz der Bordisalicylsäure s. S. 69. — Verbindungen mit Uranylsalicylat, mit Uranyl-[3-oxy-benzoat] und mit Uranyl-[4-oxy-benzoat] s. S. 70.

„Tetramalat" (Salz der l(—)-Äpfelsäure) $C_6H_7N + 2\,C_4H_6O_5$. Krystallpulver. F: 138° bis 139° (RAMBECH, *J. Pharm. Chim.* [8] **1**, 153; *C.* **1925** I, 1864). $[\alpha]_D^{13}$: +4,7° (Wasser). — Salz einer Boräpfelsäure s. S. 69. — Dimolybdo-l-malat s. S. 70. — Salz der l(+)-O-Dithiocarbäthoxy-äpfelsäure (vgl. E II **3**, 284) $C_6H_7N + C_7H_{10}O_5S_2 + H_2O$. Prismen (aus Wasser). F: 89—91° (HOLMBERG, *B.* **58**, 1826). $[\alpha]_D^{18}$: +20,0° (absol. Alkohol; c = 6). — Salz der dl-O-Dithiocarbäthoxy-äpfelsäure (vgl. E II **3**, 290) $C_6H_7N + C_7H_{10}O_5S_2 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). F: 85—87° (Zers.) (Ho.). Sehr schwer löslich in Wasser. — Salze der d-Weinsäure: $C_6H_7N + C_4H_6O_6$ (H 119; E I 145). Krystalle (aus Alkohol oder Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 170—177° (COOPS, VERKADE, *R.* **44**, 995, 996). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1079,4 $kcal_{15}$/Mol. — $C_6H_7N + 2\,C_4H_6O_6$ („Tetratartrat"). Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 177° (RAMBECH, *J. Pharm. Chim.* [8] **1**, 154; *C.* **1925** I, 1864). $[\alpha]_D^{13}$: +15,9° (in Wasser). — Salz der Antimonylweinsäure s. S. 70. — Salz der Traubensäure $C_6H_7N + C_4H_6O_6$ (vgl. H 145). Wasserfreie Krystalle (aus Alkohol). F: 179—180° bei schnellem Erhitzen (C., V., *R.* **44**, 996). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1077,4 $kcal_{15}$/Mol.

Salz der α-Oxy-propionsäure-α-phosphonsäure (vgl. E II **3**, 402) $3\,C_6H_7N + C_3H_7O_6P$. Blättchen. F: 213° (BERNTON, *B.* **58**, 663). — Salz der 4.5-Dimethoxy-2-methyl-phenylglyoxylsäure (vgl. E II **10**, 725) $C_6H_7N + C_{11}H_{12}O_5$. Nadeln. F: 117° (KURODA, PERKIN, *Soc.* **123**, 2109). Leicht löslich in heißem Xylol; beim Kochen der Lösung entsteht [4.5-Dimethoxy-2-methyl-benzyliden]-anilin (S. 130). — Salz der 2.3.4-Trioxy-phenylglyoxylsäure (vgl. E II **10**, 746) $C_6H_7N + C_8H_6O_6$(?). Krystallinisch. F: 138° (FINGER, EIRICH,

J. pr. [2] **103**, 250). — Salz der Thamnolsäure (vgl. E II **10**, 748) $C_6H_7N + C_{19}H_{16}O_{11}$. Orangegelber krystalliner Niederschlag. F: 206—208° (ASAHINA, IHARA, *B.* **62**, 1200). Löslich in Äther mit gelber Farbe, die beim Schütteln mit verd. Salzsäure verschwindet. Löst sich in Alkalilauge mit roter, beim Erhitzen in Gelb übergehender Farbe. — Salz der Carminsäure (vgl. E II **10**, 776) $C_6H_7N + C_{22}H_{20}O_{13}$. Rote Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: ca. 190° (Zers.) (v. MILLER, ROHDE, *B.* **30** [1897], 1764; vgl. SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *B.* **27** [1894], 2983).

Salz der Trichlormethansulfinsäure s. S. 74.

Salz der Butan-sulfonsäure-(1) $C_6H_7N + C_4H_{10}O_3S$. *B.* Aus Thionylanilin (Syst. Nr. 1665) und Butylmagnesiumbromid in Äther (GILMAN, MORRIS, *Am. Soc.* 48, 2403). Krystalle (aus Essigester + Äther). F: 159° (unkorr.). Gibt im Vakuum bei 110° 1 Mol Wasser ab. — Salz der Cyclohexansulfonsäure $C_6H_7N + C_6H_{12}O_3S$. *B.* Aus Thionylanilin und Cyclohexylmagnesiumbromid in Äther (G., M., *Am. Soc.* 48, 2403). Krystalle (aus Benzol). F: 214° (unkorr.). Löslich in Äther uud heißem Benzol, unlöslich in heißem Essigester. Gibt bei 105° 1 Mol Wasser ab.

Anilin-benzolsulfonat $C_6H_7N + C_6H_6O_3S$ (H 123; E I 145). *B.* Aus Benzolsulfinsäureanilid (Syst. Nr. 1665) in feuchtem Äther (GILMAN, MORRIS, *Am. Soc.* 48, 2402). F: 243° (unkorr.) (G., M.), 240° (korr.) (KEYWORTH, *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 341 T; *C.* **1925** I, 486). Löslichkeit in Wasser bei 19°: 11,3 g in 100 g Lösung (K.). — Salz der 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1). Tafeln (aus Wasser). F: 222° (K., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 20 T; *C.* **1927** I, 1437). Löslichkeit in Wasser bei 20°: 1,51 g in 100 g Lösung; leicht löslich in heißem Alkohol. — Salz der 4-Chlor-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_7N + C_6H_4O_5NClS$. Blättchen. F: 207° (ELGERSMA, *R.* 48, 759). — Anilin-o-toluolsulfonat $C_6H_7N + C_7H_8O_3S$. Tafeln. F: 218° (VAN DUIN, *R.* **40**, 100). — Salz der 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) $C_6H_7N + C_7H_7O_5NS$. Bräunliche Nadeln. F: 262—264° (korr.; Zers.) (K., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 398 T; *C.* **1927** II, 2597). Löslichkeit in Wasser bei 18°: 0,79 g in 100 g Lösung; leicht löslich in heißem Alkohol. — Anilin-p-toluolsulfonat $C_6H_7N + C_7H_8O_3S$ (H 124). *B.* Bei der Umsetzung von Thionylanilin mit p-Tolylmagnesiumbromid in Äther (GILMAN, MORRIS, *Am. Soc.* 48, 2403). F: 237° (VAN D., *R.* **40**, 101), 230° (unkorr.) (G., M.). — Salz der 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4) $C_6H_7N + C_7H_7O_5NS$ (H 124). F: 229° (korr.) (K., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 398 T; *C.* **1927** II, 2597). Löslichkeit in Wasser bei 15°: 1,15 g in 100 g Lösung; leicht löslich in heißem Alkohol. — Salz der 2.6-Dinitro-toluol-sulfonsäure-(4) $C_6H_7N + C_7H_6O_7N_2S$. Gelbliche Blättchen (aus Wasser). F: 256° (Zers.) (VAN D., *R.* **40**, 101). Schwer löslich in Wasser. — Salz der Benzylsulfonsäure (?). *B.* Aus Benzylsulfinsäureanilid (Syst. Nr. 1665) in feuchtem Äther (G., M., *Am. Soc.* 48, 2403). Krystalle (aus Alkohol). F: 230—235° (unkorr.). Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

Anilin-α-naphthalinsulfonat $C_6H_7N + C_{10}H_8O_3S$. Blättchen (aus Wasser). F: 183° (korr.) (FORSTER, KEYWORTH, *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 299 T; *C.* **1924** II, 2583). Löslichkeit in Wasser bei 15°: 1,58 g in 100 g Lösung; sehr leicht löslich in heißem Alkohol. — Anilin-β-naphthalinsulfonat $C_6H_7N + C_{10}H_8O_3S$. Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 267—268° (Zers.) (VAN DUIN, *R.* **40**, 101), 269° (korr.) (F., K.). Löslichkeit in Wasser bei 15°: 0,52 g in 100 g Lösung (F., K.). Ziemlich leicht löslich in warmem, sehr schwer in kaltem Alkohol (VAN D.; F., K.). — Salz der 1-Isopropyl-naphthalin-sulfonsäure-(4). Blättchen (aus Wasser). F: 190° (Zers.) (MEYER, BERNHAUER, *M.* **53/54**, 743). — Salz der 2-Isopropyl-naphthalin-sulfonsäure-(1). Nadeln (aus Wasser). F: 209—210° (Zers.) (MEYER, BE., *M.* **53/54**, 744). — Salz der Anthracen-sulfonsäure-(1) $C_6H_7N + C_{14}H_{10}O_3S$. Krystalle. Schmilzt nicht bis 330° (BARNETT, MATTHEWS, *Soc.* **125**, 1082).

Salz der Naphthalin-disulfonsäure-(2.6) $2C_6H_7N + C_{10}H_8O_6S_2$. Nadeln oder Prismen. Wird bei 345° dunkel ohne zu schmelzen (FORSTER, KEYWORTH, *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 166 T; *C.* **1924** II, 648). Löslichkeit in Wasser bei 13°: 0,82 g in 100 g Lösung; leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol. — Salz der Naphthalin-disulfonsäure-(2.7) $2C_6H_7N + C_{10}H_8O_6S_2$. Nadeln (aus etwas Salzsäure enthaltendem Wasser). F: 251—252° (F., K., *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 166 T; *C.* **1924** II, 648). Löslichkeit in Wasser bei 13°: 3,90 g in 100 g Lösung; ziemlich schwer löslich in Alkohol und Isoamylalkohol, sehr schwer in Methanol und Xylol, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln. Färbt sich an feuchter Luft rötlich. — Salz der Anthracen-disulfonsäure-(1.5) $2C_6H_7N + C_{14}H_{10}O_6S_2$. Krystalle. Schmilzt nicht bis 330° (BARNETT, MATTHEWS, *Soc.* **125**, 1082). — Salz der Anthracen-disulfonsäure-(1.8) $2C_6H_7N + C_{14}H_{10}O_6S_2$. Krystalle. Schmilzt nicht bis 330° (B., M.). — Salz der 8-Nitro-naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.6) $3C_6H_7N + C_{10}H_7O_{11}NS_3 + 2,5H_2O$. Nadeln (FIERZ, SCHMID, *Helv.* **4**, 387). Leicht löslich in Alkohol, löslich in heißem Wasser, schwer löslich in Äther.

Salz der Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) $C_6H_7N + C_{10}H_8O_4S$. Krystalle. F: 186—187° (korr.) (FORSTER, WATSON, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 224 T; *C.* **1927** II, 928). Gibt leicht übersättigte Lösungen. 100 g 1%ige Essigsäure lösen bei 15° 5,4 g. — Salz der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(1) $C_6H_7N + C_{10}H_8O_4S$. Bräunliche Nadeln. F: 182° (korr.) (FORSTER, KEYWORTH,

J. Soc. chem. Ind. **46** [1927], 29 T). Bei 18° lösen sich 0,35 g in 100 g Wasser. — Salz der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) $C_6H_7N + C_{10}H_8O_4S$. Nadeln. F: 264° (korr.) (F., K.). Bei 17° lösen sich 0,72 g in 100 g Wasser. — Salz der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) $C_6H_7N + C_{10}H_8O_4S$. Nadeln. F: 249° (korr.) (F., K.). — Salz der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(8). Bräunliche Nadeln. F: 240° (korr.) (F., K.). Bei 16° lösen sich 1,2 g in 100 g Wasser; löslich in heißem Alkohol. — Salz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) $2C_6H_7N + C_{10}H_8O_7S_2$. Gelbliche Nadeln. F: 254° (korr.) (F., K.). Bei 15° lösen sich 1,12 g in 100 g Wasser. — Salz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) $2C_6H_7N + C_{10}H_8O_7S_2$. Tafeln. Färbt sich beim Aufbewahren grün. Schmilzt nicht bis 300° (F., K.). Bei 20° lösen sich 10,0 g in 100 g Wasser. — Salz der 1.8-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) $2C_6H_7N + C_{10}H_8O_8S_2$. Bräunliche Prismen (aus Alkohol). F: 300° (korr.; Zers.) (FORSTER, MOSBY, *J. Soc. chem. Ind.* **47**, 158 T; *C.* **1928** II, 768). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Salz der [d-Campher]-sulfonsäure-(1[1]) ([d-Campher]-β-sulfonsäure; vgl. E II **11**, 180) $C_6H_7N + C_{10}H_{16}O_4S$. Zeigt in Chloroform Mutarotation; $[\alpha]_D^{20}$: +33,3° (10 Min.) → +26,8° (5 Stdn.) → +16,6° (7 Stdn.) → +6,6° (48 Stdn.) (Chloroform; c = 1) (HYDE, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 2505). — Salz der Anthron-(9)-sulfonsäure-(2 oder 3) (vgl. E II **11**, 187) $C_6H_7N + C_{14}H_{10}O_4S$. Strohgelbe Nadeln. Färbt sich von 295° an dunkel; F: 304—309° (Zers.) (BARNETT, MATTHEWS, *Soc.* **125**, 1082). — Salz der Anthron-(9)-sulfonsäure-(1 oder 4) (vgl. E II **11**, 187) $C_6H_7N + C_{14}H_{10}O_4S$. Rosa Krystalle. Schmilzt bei 280—283° unter Dunkelfärbung (B., M.). — Salz der Anthron-(9)-disulfonsäure-(1.5) (vgl. E II **11**, 188) $2C_6H_7N + C_{14}H_{10}O_7S$. Gelbe Prismen. Färbt sich bei 295° dunkel; schmilzt nicht bis 330° (B., M.). — Salz der Anthron-(9)-disulfonsäure-(1.8 oder 4.5) (vgl. E II **11**, 188) $2C_6H_7N + C_{14}H_{10}O_7S_2 + 2H_2O$. Orangefarbene Nadeln. Schmilzt nicht bis 325° (B., M.). — Salz der Anthrachinon-sulfonsäure-(1) $C_6H_7N + C_{14}H_8O_5S$ (E I 146). F: 284° (PERKIN, SEWELL, *J. Soc. chem. Ind.* **42**, 27 T; *C.* **1923** I, 1541). — Salz der Anthrachinon-sulfonsäure-(2) $C_6H_7N + C_{14}H_8O_5S$ (E I 146). F: 309° (P., S.). Bei 20° lösen sich 0,6 g in 1000 g Wasser, 1,2 g in 1000 g 5%iger Salzsäure, 1 g in 1000 g absol. Alkohol. — Salz der Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5) $2C_6H_7N + C_{14}H_8O_8S_2 + 3H_2O$. Orangegelbe Krystalle (P., S., *J. Soc. chem. Ind.* **42**, 31 T; *C.* **1923** I, 1541). — Salz der Anthrachinon-disulfonsäure-(1.8) $2C_6H_7N + C_{14}H_8O_8S_2$. Nadeln (aus Alkohol), Tafeln (aus verd. Alkohol) (P., S.). — Salz der Anthrachinon-disulfonsäure-(2.6) $2C_6H_7N + C_{14}H_8O_8S_2$. Tafeln (aus Alkohol) (P., S.). — Salz der Anthrachinon-disulfonsäure-(2.7) $2C_6H_7N + C_{14}H_8O_8S_2$. Tafeln (aus Wasser) (P., S.). — Salz der Dihydrodianthron-disulfonsäure-(2.2′ oder 3.3′) (vgl. E II **11**, 201) $2C_6H_7N + C_{28}H_{18}O_8S_2$. Braungelbe Nadeln. Färbt sich bei 300° dunkel; F: 317° (Zers.) (BARNETT, MATTHEWS, *Soc.* **125**, 1082). — Salz der Dihydrodianthron-tetrasulfonsäure-(1.5.1′.5′) (vgl. E II **11**, 201) $4C_6H_7N + C_{28}H_{18}O_{14}S_4$. Gelbe Blättchen; zerfällt beim Trocknen im Vakuum zu einem Pulver. Schmilzt nicht bis 320° (B., M.). — Salz der Dihydrodianthron-tetrasulfonsäure-(1.8.1′.8′ oder 4.5.4′.5′) (vgl. E II **11**, 201) $4C_6H_7N + C_{28}H_{18}O_{14}S_4$. Orangegelbe Nadeln (B., M.).

Salz der 1-Methylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(5) $C_6H_7N + C_{15}H_{10}O_5S_2$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 290—299° (REID, MACKALL, MILLER, *Am. Soc.* **43**, 2112). Sehr schwer löslich. — Salz der 1-Äthylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(5) $C_6H_7N + C_{16}H_{12}O_5S_2$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 276—285° (R., M., M.). Sehr schwer löslich. — Salz der 1-Propylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(5) $C_6H_7N + C_{17}H_{14}O_5S_2$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 270—277° (R., M., M.). Sehr schwer löslich. — Salz der 1-Butylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(5) $C_6H_7N + C_{18}H_{16}O_5S_2$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 257—259° (R., M., M.). Sehr schwer löslich. — Salz der 1-Isoamylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(5) $C_6H_7N + C_{19}H_{18}O_5S_2$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 263—265° (R., M., M.). Sehr schwer löslich. — Salz der 1-Methylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(8) $C_6H_7N + C_{15}H_{10}O_5S_2$. Orangefarbene Nadeln. Zersetzt sich bei 260° (R., M., M., *Am. Soc.* **43**, 2115). — Salz der 1-Äthylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(8) $C_6H_7N + C_{16}H_{12}O_5S_2$. Orangefarbene Nadeln. Zersetzt sich bei 250° (R., M., M.). — Salz der 1-Propylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(8) $C_6H_7N + C_{17}H_{14}O_5S_2$. Gelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 242° (R., M., M.). — Salz der 1-Butylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(8) $C_6H_7N + C_{18}H_{16}O_5S_2$. Orangefarbene Krystalle. Zersetzt sich bei 260° (R., M., M.). — Salz der Alizarin-sulfonsäure-(3). Orangefarbene Nadeln (PERKIN, SEWELL, *J. Soc. chem. Ind.* **42**, 31 T; *C.* **1923** I, 1541).

Salz der inaktiven α-Sulfo-propionsäure $C_6H_7N + C_3H_6O_5S$. Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 163° (FRANCHIMONT, BACKER, *R.* **39**, 692). — Salz der d-α-Sulfo-buttersäure $C_6H_7N + C_4H_8O_5S$. $[M]_D$: +4,5° (Wasser oder Alkohol; c = 2,5) (BACKER, DE BOER, *R.* **43**, 312). — Salze der l-α-Sulfo-buttersäure: $2C_6H_7N + C_4H_8O_5S$. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei ca. 135—140° (BA., DE B., *R.* **43**, 313). $[M]_D$: —10,7° (Alkohol; 0,085 Mol Säure in 1 Liter). — $C_6H_7N + C_4H_8O_5S$. Tafeln (aus Alkohol + Äther). $[M]_D$: —11° (Alkohol; 0,1 Mol Säure in 1 Liter) (BA., DE B., *R.* **43**, 312, 313). — Salz der inaktiven α-Sulfo-buttersäure $C_6H_7N + C_4H_8O_5S$. Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 175° (BA., DE B., *R.* **43**, 307; *C.*

1923 III, 297). — Salz der inaktiven β-Sulfo-buttersäure $C_6H_7N + C_4H_8O_5S$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 162° (Zers.) (BA., BLOEMEN, *R.* **45**, 106). — Salze der rechtsdrehenden α-Sulfo-n-valeriansäure. Drehungsvermögen und Rotationsdispersion des neutralen und des sauren Salzes in Wasser: BA., TOXOPÉUS, *R.* **45**, 891, 901. — Salz der inaktiven α-Sulfo-n-valeriansäure $2C_6H_7N + C_5H_{10}O_5S$. Nadeln. F: 146° (BA., T., *R.* **45**, 897).

Salz der Benzoesäure-sulfonsäure-(2) $C_6H_7N + C_7H_6O_5S + H_2O$ (H 124). Schmilzt bei 105° im Krystallwasser, erstarrt wieder und schmilzt erneut bei 180° (VAN DUIN, *R.* **40**, 726). — Verbindung mit Kupfer-[2-sulfo-benzoat] s. S. 67; mit Cadmium-[2-sulfo-benzoat] s. S. 68. — Salz der Benzoesäure-sulfonsäure-(4) $C_6H_7N + C_7H_6O_5S + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). F: 257—258° (KRUYT, VAN DUIN, *R.* **40**, 274). — Salze der linksdrehenden Phenylessigsäure-α-sulfonsäure: $2C_6H_7N + C_8H_8O_5S$. $[M]_D^{18}$: —90,9° (Wasser oder Alkohol; Lösung 0,04 n in bezug auf die Säure) (BRUST, *R.* **47**, 166). — $C_6H_7N + C_8H_8O_5S$. Krystalle. F: 205° (BR.). $[M]_D^{18}$: —57,3° (Wasser oder Alkohol; Lösung 0,06 n in bezug auf die Säure) (BR., *R.* **47**, 166). — Salze der inaktiven Phenylessigsäure-α-sulfonsäure: $2C_6H_7N + C_8H_8O_5S$. Blättchen (aus Wasser). In kaltem Wasser schwerer löslich als das saure Salz (BR., *R.* **47**, 159). — $C_6H_7N + C_8H_8O_5S$. Krystallinisches Pulver (aus Alkohol + Äther). F: 158° (BR., *R.* **47**, 158). Sehr leicht löslich in Wasser. — Salz der Zimtsäure-sulfonsäure-(2) $C_6H_7N + C_9H_8O_5S$. Tafeln (aus Wasser). F: 208—209° (MOORE, TUCKER, *Am. Soc.* **49**, 264). — Salz der Zimtsäure-sulfonsäure-(3) (vgl. E II **11**, 224) $C_6H_7N + C_9H_8O_5S$. Nadeln (aus Alkohol + Äther), Blättchen (aus Wasser). F: 238° (Zers.) (M., THOMAS, *Am. Soc.* **44**, 369; M., TU., *Am. Soc.* **49**, 261), 249° (korr.; Zers.) (VAN DUIN, *R.* **41**, 408). — Salz der Zimtsäure-sulfonsäure-(4) $C_6H_7N + C_9H_8O_5S$ (H 124). F: 255° (korr.; Zers.) (VAN D., *R.* **41**, 405). — Salz der 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(7). Nadeln. Zersetzt sich bei 275—276° (unkorr.) (I. G. Farbenind., D.R.P. 484664; *C.* **1930** I, 1372; *Frdl.* **16**, 505). Verhalten gegen Phosphortrichlorid s. E II **11**, 237.

Chloro-anilino-diäthylendiamin-kobalt(III)-salze $[Co(C_6H_7N)en_2Cl]X_2$ s. S. 71. — Salz der α-Oxy-benzylphosphonsäure s. S. 72. — Salz der α-Oxy-propionsäure-α-phosphonsäure s. S. 74.

Verbindung mit Trimethylzinnchlorid $C_6H_7N + (CH_3)_3SnCl$. *B.* Aus den Komponenten in Petroläther; läßt sich auch durch thermische Analyse nachweisen (KRAUS, GREER, *Am. Soc.* **45**, 3080). E: 84,5°. — Verbindung mit Trimethylzinnjodid $2C_6H_7N + (CH_3)_3SnI$ (H 114). Läßt sich auch durch thermische Analyse nachweisen (K., G., *Am. Soc.* **45**, 3081). E: 95,2°. Ziemlich unbeständig. — Verbindung mit Dimethylzinndichlorid $2C_6H_7N + (CH_3)_2SnCl_2$. Krystalle (PFEIFFER, *Z. anorg. Ch.* **133**, 94). Löst sich leicht in warmem Pyridin unter Umwandlung in die entsprechende Pyridinverbindung. — Verbindung mit Dimethylzinndijodid $2C_6H_7N + (CH_3)_2SnI_2$. Sehr unbeständige Krystalle (PF.). — Verbindung mit Diäthylzinndichlorid $2C_6H_7N + (C_2H_5)_2SnCl_2$. Krystalle (PF., *Z. anorg. Ch.* **133**, 95). Zersetzt sich beim Aufbewahren allmählich. Geht beim Umkrystallisieren aus Alkohol in ein basisches Salz über. — Verbindung mit Diäthylzinndibromid $2C_6H_7N + (C_2H_5)_2SnBr_2$. Blättchen (PF.). Gibt bei längerem Trocknen über Calciumchlorid 1 Mol Anilin ab. Geht beim Erwärmen mit Pyridin in die entsprechende Pyridinverbindung über. — Verbindung mit Dipropylzinndibromid $2C_6H_7N + (C_3H_7)_2SnBr_2$. Blättchen (PF., *Z. anorg. Ch.* **133**, 95). Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren. — „Anilin-methylstannichlorid" $2C_6H_7N + H_2[CH_3 \cdot SnCl_5]$. *B.* Aus Methylzinntrichlorid (E II **4**, 1015) oder Methylstannonsäure (E II **4**, 1014) und Anilinhydrochlorid in verd. Salzsäure (DRUCE, *Chem. N.* **120**, 230; *C.* **1920** III, 249). Prismen. F: 214°. Löslich in kaltem Wasser mit saurer Reaktion. Die wäßr. Lösung gibt mit Schwefelwasserstoff einen in verd. Salpetersäure unlöslichen farblosen Niederschlag. — Salz der „Äthylchlorzinnsäure" (vgl. E II **4**, 1016) $2C_6H_7N + H_2[C_2H_5 \cdot SnCl_5]$. Körnige Krystalle. Schmilzt nicht bis 305° (D., *Soc.* **119**, 762). Löslich in Wasser mit stark saurer Reaktion; löst sich auch in Methanol und Alkohol, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln. Beim Kochen der wäßr. Lösung entsteht Äthylstannonsäure.

Umwandlungsprodukte des Anilins, deren Konstitution ungewiß ist.

Nigrosin (H 130; E I 146). Verhalten von Lösungen in Äthylalkohol + Isoamylalkohol beim Vermischen mit Wasser und Farbänderungen der dabei entstehenden flüssigen Phasen auf Zusatz von Salzsäure, Kalilauge, $NaHSO_3$-Lösungen oder Wasserstoffperoxyd: HOFMAN, *Pharm. Weekb.* **65**, 1194; *C.* **1929** I, 302. Viscosität, Oberflächenspannung, elektrische Leitfähigkeit und elektrocapillares Verhalten einer wäßr. Lösung: BENOIST, GOLBLIN, KOPACZEWSKI, *Protopl.* **5**, 495; *C.* **1929** I, 3016. Dialyse durch Kollodium: B., GO., K., *Protopl.* **5**, 494; *C.* **1929** I, 3016. Ultrarot-Absorption einer sehr verdünnten Lösung von „Nigrosine SS Blue shade" in Alkohol: LUBOVICH, PEAREN, *Trans. roy. Soc. Canada* **16** III, 200; *C.* **1924** I, 1744. Sensibilisierende Wirkung im Ultrarot: MIYANISHI, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 26; *C.* **1927** I, 970; über sensibilisierende Wirkung im sichtbaren Gebiet vgl. VITERBI, *G.* **56**, 617.

Beim Einleiten von ozonisiertem Sauerstoff in Lösungen von Nigrosin tritt Luminescenz auf (BISWAS, DHAR, *Z. anorg. Ch.* **173**, 127). Einfluß von Zinkoxyd auf das Ausbleichen im Sonnenlicht an der Luft: BHATTACHARYA, DHAR, *J. indian chem. Soc.* **4**, 302; *C.* **1928** I, 649. — Eindringen in tierische Membran: GELLHORN, *Pflügers Arch. Physiol.* **221**, 234; *C.* **1929** I, 1470. Fixierung in tierischen Geweben: POST, *Münch. med. Wschr.* **69**, 510; *C.* **1922** IV, 5; SPAGNOL, *R. A. L.* [6] **7**, 669.

Anilinschwarz (H 130; E I 146). *B.* Bildung von „Anilinschwarz" beim Kochen von Anilin mit Dibenzoylperoxyd: DIETRICH, *Helv.* **8**, 153. Zur Bildung von Anilinschwarz durch Oxydation von Anilin mit Chromschwefelsäure (H 130; E I 148) vgl. a. S. 53. Herstellung von Anilinschwarz in einer zur Verwendung als Pigmentfarbstoff geeigneten Form durch Oxydation von Anilin mit verd. Chromschwefelsäure in Gegenwart von Sulfitablauge: BASF, D.R.P. 384675; *C.* **1924** I, 1109; *Frdl.* **14**, 768. — Abgabe und Aufnahme von Wasser durch Anilinschwarz bei verschiedenem Wasserdampfdruck: KOSAKEWITSCH, *Koll.-Z.* **36**, 83; *C.* **1925** I, 1963. Aufnahme von Säuren aus wäßr. Lösung durch Anilinschwarz verschiedener Herstellung: STADNIKOW, *Koll.-Z.* **31**, 22; **35**, 229; **36**, 352; *C.* **1923** I, 487; **1925** I, 2154; **1925** II, 1736; Ko., *Koll.-Z.* **36**, 84. — Anilinschwarz wird durch ein Gemisch von Brom und konz. Salpetersäure zu Bromanil und anderen Produkten oxydiert (DATTA, CHATTERJEE, *Am. Soc.* **45**, 482).

Über die Vorgänge bei der Anilinschwarz-Färbung vgl. A. SCHAEFFER, Handbuch der Färberei, Bd. II [Stuttgart 1949], S. 214. Über technische Erzeugung von Anilinschwarz-Färbungen vgl. ARIS, D.R.P. 430620; *Frdl.* **15**, 983; WOSNESSENSKY, *Melliand Textilb.* **8**, 536; *C.* **1927** II, 1204. Über Anwendung im Zeugdruck vgl. z. B. PILZ, D.R.P. 337888, 339098, 339400; *C.* **1921** IV, 359, 711, 712; *Frdl.* **13**, 596, 597, 598. Erzeugung von Anilinschwarz auf Pelzen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 334012; *C.* **1921** II, 741; *Frdl.* **13**, 593.

Verbindung $C_{36}H_{26}N_6Cl_2$. Das Mol.-Gew. wurde in Chloroform ebullioskopisch bestimmt. — *B.* Das Hydrochlorid entsteht neben anderen Produkten beim Leiten von Chlor durch siedendes Anilin (BROWN, CUMMING, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 356 T, 358 T; *C.* **1927** I, 757). — Die durch Fällung der alkoh. Lösung des Hydrochlorids mit Alkali erhaltene freie Base löst sich in Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff mit purpurroter Farbe. Absorptionsspektrum der freien Base und des Hydrochlorids in Alkohol: B., C., *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 359 T. — Das Hydrochlorid gibt beim Kochen mit Zinn und Eisessig Anilin und ein grünlichgelbes Leukoderivat, das sich an der Luft unter Purpurfärbung oxydiert. Die Lösung des Hydrochlorids in Eisessig wird durch $Na_2S_2O_4$ entfärbt. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 300° entstehen Anilin, Diphenylamin und ein grünschwarzes Produkt. — Färberische Eigenschaften: B., C., *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 356 T. — Hydrochlorid $C_{36}H_{26}N_6Cl_2 + 2\,HCl$. Dunkelblaues Pulver (aus Methanol oder Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen. Unlöslich in Wasser, Äther, Schwefelwasserstoff und Tetrachlorkohlenstoff, löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig mit blauer, in Pyridin mit violetter Farbe. Unlöslich in verd. Salzsäure, löst sich in konz. Schwefelsäure unter Salzsäure-Entwicklung mit blauer Farbe.

Verbindung $C_{12}H_{10}N_2S_4 = C_6H_5\cdot N{<}^{S\cdot S}_{S\cdot S}{>}N\cdot C_6H_5$ (?) („N-Dithiophenylamin"). Das Mol.-Gew. wurde in Benzol kryoskopisch bestimmt. — *B.* Bei der Einw. von 1 Mol Dischwefeldichlorid auf 3 Mol Anilin in Äther unterhalb —10° (COFFEY, *R.* **40**, 748). — Dicke rote Flüssigkeit. Nicht destillierbar. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser. — Wird von Oxydationsmitteln leicht angegriffen. Bei der Einw. von Reduktionsmitteln entsteht meist Anilin. Liefert mit Brom in Chloroform 2.4.6-Tribrom-anilin. Wird durch verd. Säuren unter Bildung von Anilin, Schwefel, und Schwefeldioxyd, durch wäßrig-alkoholische Natronlauge unter Bildung von Anilin, Na_2S und Na_2SO_3 gespalten. Gibt beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Äther oder Tetrachlorkohlenstoff Anilin und Dischwefeldichlorid.

Verbindung $C_{24}H_{20}NCl_4I_3$. *B.* Durch Umsetzung von Anilin mit 3 Mol Phenyljodidchlorid (E II **6**, 166) in Pyridin unter Kühlung (PIERONI, *G.* **51** I, 47). — Graue Blättchen (aus Alkohol). F: 56°. Löslich in ca. 10 Tln. siedendem Alkohol; löslich in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in kaltem Wasser. Unlöslich in Alkalien.

Verbindung $C_{15}H_{16}N_2S$ s. S. 58.

Verbindung $C_{15}H_{16}N_2Se$ s. S. 58.

Verbindung $C_{18}H_{20}N_2$ (H 133). Ist vermutlich ein Gemisch verschieden hoch polymerisierter Produkte der ungefähren Zusammensetzung $(C_{10}H_{11}N)_x$ (EIBNER, KOCH, *Z. ang. Ch.* **39**, 1516).

Verbindung $(C_{18}H_{20}ON_2)_2$. Das Mol.-Gew. wurde in Benzol und Nitrobenzol kryoskopisch bestimmt. — *B.* Man versetzt 8,4 g Acrolein unter Rühren und Kühlung mit Eis-Kochsalz langsam mit 14 g Anilin (MANN, *Soc.* **121**, 2179). — Amorpher Niederschlag (aus Äther + Petroläther), Pulver (aus Alkohol). Sintert bei 70°, schmilzt bei 84°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Aceton, löslich in heißem Alkohol. Die Lösung in Aceton gibt mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure eine rote Färbung. — Zersetzt sich beim Erhitzen unter Abgabe von Anilin und Bildung dunkelgefärbter Produkte. Geht beim Erwärmen auf dem Wasserbad unter Luftzutritt in eine Verbindung $C_{36}H_{38}O_3N_4$ (s. u.) über. Gibt mit Brom in Äther + Petroläther ein bräunliches, hygroskopisches Pulver der Zusammensetzung $C_{18}H_{19}ON_2Br_3$, das bei 110° sintert und bei 178—180° unter Zersetzung schmilzt. — Chloroplatinat $(C_{18}H_{20}ON_2)_2 + H_2PtCl_6$. Bräunliches Pulver. Sintert etwas bei 240°, schmilzt nicht bis 300°. — Pikrat $(C_{18}H_{20}ON_2)_2 + 2\,C_6H_3O_7N_3$. Grünlichbraun, amorph. Sintert bei 85°, schmilzt bei 120—121° (Zers.).

Verbindung $C_{36}H_{38}O_3N_4$. *B.* s. im vorangehenden Abschnitt. — Ziegelrotes Pulver. Sintert bei 126° und schmilzt bei 143° (Zers.) (MANN, *Soc.* **121**, 2180). — Einw. von Brom: M., *Soc.* **121**, 2181. — Chloroplatinat $C_{36}H_{38}O_3N_4 + H_2PtCl_6$. Dunkelrotes Pulver. Sintert bei 220°, schmilzt bei 280° (Zers.). — Pikrat $C_{36}H_{38}O_3N_4 + C_6H_3O_7N_3$. Dunkel grünlichbraunes Pulver. Sintert bei 100°, schmilzt bei 140°.

Verbindung $C_{12}H_{17}O_4N_3$ (E I 149). Wird als 1-Phenyl-triazan-dicarbonsäure-(2.3)-diäthylester (Syst. Nr. 2223) formuliert (DIELS, *B.* **55**, 1525; *A.* **429**, 28; COOPER, INGOLD, *Soc.* **1926**, 1894). [OSTERTAG]

Funktionelle Derivate des Anilins.

Kupplungsprodukte aus Anilin und acyclischen sowie isocyclischen Monooxy-Verbindungen.

Methylanilin $C_7H_9N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_3$ (H 135; E I 149).

Bildung und Darstellung.

B. Neben Azobenzol bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Nitrobenzol in Äther und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Wasser (HEPWORTH, *Soc.* **117**, 1010). Neben geringen Mengen Dimethylanilin und anderen Produkten beim Leiten von Phenol, Methanol und Ammoniak über Aluminiumoxyd bei 410—415° (BRINER, FERRERO, DE LUSERNA, *Helv.* **7**, 291). Neben anderen Verbindungen beim Leiten von Anilin und Methanol über Kieselsäure bei 300—320° (E. SMOLENSKI, K. SMOLENSKI, *C.* **1923** III, 204), bei 350° (INOUE, *Bl. chem. Soc. Japan* **1** [1926], 158; *C.* **1926** II, 2032) bzw. bei ca. 365° (BROWN, REID, *Am. Soc.* **46**, 1838), über japanische saure Erde bei 250° (I., *Bl. chem. Soc. Japan* **1**, 160; *C.* **1926** II, 2032) oder über Thoriumoxyd-Asbest bei 410° bis 430° (ROY, *J. indian chem. Soc.* **5**, 385; *C.* **1928** II, 1431). Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Chlorsulfonsäuremethylester auf Anilin in Gegenwart von Calciumhydroxyd (TRAUBE, *Z. ang. Ch.* **38**, 442). Beim Behandeln von Methylphenylnitrosamin mit Titan(III)-chlorid in wäßr. Lösung (Chem. Fabr. Grünau, D.R.P. 482795; *C.* **1930** I, 1372; *Frdl.* **16**, 353). Durch Hydrierung von Anhydroformaldehydanilin (Syst. Nr. 3796) in Gegenwart von Palladiumkohle in Alkohol (E. MERCK, D.R.P. 437975; *C.* **1927** I, 804; *Frdl.* **15**, 208).

Trennung von Anilin durch Zusatz von Benzaldehyd und Destillation: BERGMANN, ULPTS, CAMACHO, *B.* **55**, 2798. Trennung von Dimethylanilin mit Hilfe der anthrachinon-β-sulfonsauren Salze: PERKIN, SEWELL, *J. Soc. chem. Ind.* **42**, 30 T; *C.* **1923** I, 1541. Trennung von Anilin und Dimethylanilin mit Hilfe von Methansulfochlorid und Natronlauge: MARVEL, HELFRICH, BELSLEY, *Am. Soc.* **51**, 1274. Trennung von p-Toluidin und Dimethylanilin mit Hilfe von Benzolsulfochlorid und Alkali: HOWARD, DERICK, *Am. Soc.* **46**, 168.

Physikalische Eigenschaften.

Kp_{760}: 195,70° (NELSON, WALES, *Am. Soc.* **47**, 869). Dampfdruck zwischen 50,0° (3,4 mm) und 199,6° (834,7 mm): NELSON, W. Kritischer Druck: 51,3 Atm. (HERZ, NEUKIRCH, *Ph. Ch.* **104**, 444). D_4^t zwischen 0,3° (1,0027) und 100° (0,9202): BINGHAM, VAN KLOOSTER, KLEINSPEHN, *J. phys. Chem.* **24**, 5; D_4^{30}: 0,9725 (PUSCHIN, PINTER, *Ph. Ch.* [A] **142**, 218). Viscosität zwischen 0,3° (0,04253) und 70° (0,008867 g/cm sec): B., VAN K., K.; bei 30°: 0,01550 g/cm sec (PU., PI., *Ph. Ch.* [A] **142**, 215, 218). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 974,4 kcal/Mol (GARNER, ABERNETHY, *Pr. roy. Soc.* [A] **99**, 232; *C.* **1921** III, 866).

Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: LEY, PFEIFFER, *B.* **54**, 375. Absorptionsspektrum von flüssigem Methylanilin im Ultrarot bis 2,8 μ: ELLIS, *Am. Soc.* **49**, 350; bis 4 μ: BONINO, *Atti Soc. ligustica Scienze Lettere* **5** [1926], 287, 289; *C.* **1929** II, 1507; zwischen 1 und

12 μ: BELL, *Am. Soc.* **47**, 2192, 2201; zwischen 1 und 15 μ: W. W. COBLENTZ, Investigations of infra-red spectra [Washington 1905], S. 153, 246. Lichtstreuung in flüssigem Methylanilin bei 30°: BANERJEE, *Indian J. Phys.* **2**, 56; *C.* **1928** I, 1838. Luminescenz von Methylanilin-Dampf bei Ultraviolett-Bestrahlung: NUNAN, MARSH, *Soc.* **125**, 2125; bei Anregung mit Tesla-Entladungen: McVICKER, MARSH, STEWART, *Soc.* **1926**, 17. Magnetische Suszeptibilität: BHATNAGAR, MATHUR, *Phil. Mag.* [7] **6** [1928], 221; BH., LUTHER, *J. indian chem. Soc.* **6**, 305; *C.* **1929** II, 1270.

Löslichkeitskurve des Systems mit Glycerin (obere kritische Lösungstemperatur: 224,5°): PARVATIKER, McEWEN, *Soc.* **125**, 1485. Wirkt koagulierend auf Latex (PELIZZOLA, *Giorn. Chim. ind. appl.* **6**, 10; *C.* **1924** I, 2206). Verteilung zwischen Wasser und Xylol bei 25°: SMITH, *J. phys. Chem.* **25**, 226. Flüchtigkeit mit Wasserdampf: VIRTANEN, PULKKI, *Am. Soc.* **50**, **3145**; *C.* **1928** I, 167. Dichte und Viscosität von Gemischen mit Guajacol bei 30°: PUSCHIN, PINTER, *Ph. Ch.* [A] **142**, 218. Adsorption von Methylanilin aus wäßr. Lösung an aktivierte, aschefreie Zuckerkohle: KOLTHOFF, *R.* **46**, 563; an Tierkohle: KO., VAN DER GOOT, *R.* **48**, 274.

Elektrische Leitfähigkeit von binären Gemischen mit Essigsäure, Ameisensäure, Buttersäure, Benzoesäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Phthalsäure und Salicylsäure in Alkohol bei 25°: HÖLZL, *M.* **47**, 133, 568, 581, 590, 760. Leitfähigkeit von Gemischen mit Allylsenföl s. S. 81. Aciditätskonstante k_w/k_b bei 18—19,6°: $1,4 \times 10^{-5}$ (potentiometrisch bestimmt) (MIZUTANI, *Ph. Ch.* **116**, 355; **118**, 338). Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b in Wasser bei ca. 20°: $5,0 \times 10^{-10}$ (potentiometrisch und colorimetrisch bestimmt) (PRING, *Trans. Faraday Soc.* **19**, 717; *C.* **1924** II, 1776), bei 25°: $2,1 \times 10^{-10}$ (potentiometrisch bestimmt) (BOURGEAUD, DONDELINGER, *C. r.* **179**, 1160; *Bl.* [4] **37**, 282; COURTOT, D., *A. ch.* [10] **4**, 311). Elektrolytische Dissoziation in Methanol-Wasser-Gemischen bei 18°: MI., *Ph. Ch.* **118**, 338; in Alkohol-Wasser-Gemischen bei 19,6—21°: MI., *Ph. Ch.* **116**, 355; in Aceton-Wasser-Gemischen: PRING, *Trans. Faraday Soc.* **19**, 717; *C.* **1924** II, 1776. Potentialdifferenz an der Grenzfläche zwischen wäßr. Methylanilin-Lösung und Luft: FRUMKIN, DONDE, KULVARSKAYA, *Ph. Ch.* **123**, 336.

Chemisches Verhalten.

Methylanilin bleibt bei 3-stdg. Erhitzen im Rohr auf 330—340° fast unverändert (HOWARD, DERICK, *Am. Soc.* **46**, 170). Gibt beim Leiten über japanische saure Erde bei 350° p-Toluidin und geringere Mengen Anilin und Dimethylanilin (INOUE, *Bl. chem. Soc. Japan* **1** [1926], 160; *C.* **1926** II, 2032). Dieselben Verbindungen entstehen beim Erhitzen des Hydrochlorids im Rohr auf 300° (vgl. HOFMANN, *B.* **5** [1872], 720), während bei 200—250° im wesentlichen nur Anilin und Dimethylanilin gebildet werden (HOWARD, DERICK, *Am. Soc.* **46**, 170, 174). Über den Mechanismus dieser Reaktion vgl. BECKMANN, CORRENS, *B.* **55**, 855, 856; HO., DE. Umlagerung in Dimethylanilin und p-Toluidin beim Erhitzen mit Salzsäure, Cadmiumchlorid oder Kobaltchlorid im Rohr: REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **117**, 129. Bei der Zersetzung von Methylanilin durch den elektrischen Funken erhält man Wasserstoff, Methan, Acetylen, Spuren von Blausäure und andere Produkte (FOWLER, MARDLES, *Trans. Faraday Soc.* **23**, 306; *C.* **1927** II, 1250).

Methylanilin-hydrochlorid liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz (aus dem Oxyd) in 75%igem Alkohol bei 20—55° und 2—3 Atm. Methylcyclohexylamin; bei Anwendung größerer Mengen des Katalysators und Erhöhung der Temperatur auf 70° bildet sich auch etwas Methyldicyclohexylamin (HIERS, ADAMS, *B.* **59**, 165, 167). Geschwindigkeit der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Platin (vgl. E I 150) bzw. Platinschwarz unter verschiedenen Bedingungen: HIERS, ADAMS. Geschwindigkeit der Reaktion mit Brom in wäßr. Lösung: FRANCIS, *Am. Soc.* **48**, 1634. Bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure auf Methylanilin (vgl. H 137) kann unter bestimmten Bedingungen neben oder an Stelle von Methyl-[2.4.6-trinitro-phenyl]-nitramin auch Methyl-[2.3.4.6-tetranitro-phenyl]-nitramin (Syst. Nr. 1671) auftreten (NOLAN, CLAPHAM, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* [N. S.] **17** [1922/24], 220; vgl. a. KNOWLES, *J. ind. eng. Chem.* **12**, 247; *C.* **1920** IV, 725). Das Hydrochlorid gibt beim Erwärmen mit überschüssigem Dischwefeldichlorid auf 50° bis 70° die Verbindung $C_6H_3NCl_2S_2$ (Formel I oder II; Syst. Nr. 4401)[1]) und Methylchlorid (CASSELLA & Co., D. R. P. 367345; *C.* **1923** II, 572; *Frdl.* **14**, 914).

I. Cl· [Benzolring]—N>S·Cl, —S   II. Cl· [Benzolring]=N>S, —S, Cl

Geschwindigkeit der Reaktion mit Benzylchlorid in Alkohol bei 40°: PEACOCK, *Soc.* **125**, 1979. Bei 10-stdg. Kochen von 1,5—2 Mol Methylanilin mit 1 Mol Äthylenchlorhydrin (vgl. H 138) bildet sich N.N'-Diphenyl-piperazin (WEDEKIND, BRUCH, *A.* **471**, 76, 88). Liefert beim Behandeln mit etwas weniger als 0,5 Mol Chloraceton, zuletzt unter gelindem Erwärmen, 1.3-Dimethyl-indol und geringere Mengen Methylanilinoaceton (MEISENHEIMER, Mitarb., *B.* **57**, 1753).

Beim Kochen mit Phenylmalonsäure-diäthylester entsteht 1-Methyl-2.4-dioxo-3-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (Syst. Nr. 3225) (BAUMGARTEN, KÄRGEL, *B.* **60**, 838; I. G. Farbenind.,

[1]) Zur Formulierung dieser Verbindung vgl. S. 55 Anm.

D.R.P. 490274; *C.* **1930** I, 2632; *Frdl.* **16**, 2674). Bei der Umsetzung des Hydrochlorids mit Kaliumcyanat (vgl. H 139) erhält man neben N-Methyl-N-phenyl-harnstoff geringe Mengen 1-Methyl-1-phenyl-biuret (THATE, *R.* **48**, 117). N-Methyl-N-phenyl-harnstoff entsteht auch bei der Umsetzung von Methylanilin mit Nitroharnstoff in Wasser (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **45**, 1820; **51**, 1799). Nach SNEDKER (*J. Soc. chem. Ind.* **44**, 75 T; *C.* **1925** I, 1706) reagiert Methylanilin in alkoh. Lösung nicht mit Schwefelkohlenstoff (vgl. dagegen H 139). Einw. von Schwefelkohlenstoff und Schwefeldichlorid: SN. Beim Schütteln mit Schwefelkohlenstoff und 50%iger Natronlauge entsteht das Natriumsalz der Methylphenyldithiocarbamidsäure (SN.).

Methylanilin gibt beim Kochen mit p-Toluolsulfonsäure-methylester in Aceton Dimethylanilin und Trimethyl-phenyl-ammonium-p-toluolsulfonat (FÖLDI, *B.* **55**, 1539). Beim Erhitzen mit p-Toluol-sulfonsäure-[β-chlor-äthylester] und Natriumcarbonat auf 105° erhält man N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-äthylendiamin und wenig Methyl-[β-chlor-äthyl]-anilin (CLEMO, PERKIN, *Soc.* **121**, 648). Änderung der elektrischen Leitfähigkeit bei der Reaktion mit Allylsenföl bei 25° und 50°: WOSKRESSENSKAJA, *Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.* **4**, 177; *C.* **1929** I, 2956. Methylanilin bildet eine Additionsverbindung mit Methyl-[2.4.6-trinitro-phenyl]-nitramin (JAMES, JONES, LEWIS, *Soc.* **117**, 1278).

Methylanilin gibt beim Erhitzen mit Äthylenoxyd im Rohr auf ca. 100° Methyl-[β-oxy-äthyl]-anilin (GABEL, *Bl.* [4] **41**, 937). Beim Erwärmen mit Epichlorhydrin auf dem Wasserbad erhält man β.β'-Bis-methylanilino-isopropylalkohol und andere Produkte (WEDEKIND, BRUCH, *A.* **471**, 94). Drehungsabnahme bei der Einw. von Methylanilin auf d-Glucose in Gegenwart oder Abwesenheit von Essigsäure in Alkohol: CAMERON, *Am. Soc.* **48**, 2741.

Pharmakologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 825.

Mikrochemischer Nachweis als Jodoplatinat: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 115.

Salze des Methylanilins.

Hydrofluorid $C_7H_9N + 4\,HF$. Krystalle (aus verd. Fluorwasserstoffsäure) (BERLINER, HANN, *J. phys. Chem.* **32**, 1145). — Hydrochlorid $C_7H_9N + HCl$ (H 140; E I 151). F: 122,5° bis 123° (korr.) (SUGDEN, WILKINS, *Soc.* **1929**, 1296), 125—126° (KEY, DUTT, *Soc.* **1928**, 2039). D_4^t zwischen 130,5° (1,0660) und 167,5° (1,0447) und Oberflächenspannung zwischen 130° (44,53) und 160° (41,29 dyn/cm): S., WI. Parachor: S., WI.; MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* **1929**, 2132. Elektrische Leitfähigkeit der Schmelze zwischen 134° und 165,5°: S., WI., *Soc.* **1929**, 1293. Potentiometrische Bestimmung des Hydrolysengrads: BOURGEAUD, DONDELINGER, *C. r.* **179**, 1160; *Bl.* [4] **37**, 282; COURTOT, D., *A. ch.* [10] **4**, 311. — Hydrobromid (H 140; E I 151). Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform: WALDEN, *C.* **1925** I, 1674.

$2\,C_7H_9N + ZnBr_2$. Zersetzt sich oberhalb 285° (MENSCHUTKIN, BUTKOW, *Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.* **3** [1927], 409). Leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in heißem Methylanilin. — $C_7H_9N + CdCl_2$. Pulver. Wird durch Wasser zersetzt (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **117**, 130). — $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot HgCl$. Amorphes gelbes Pulver. Zersetzt sich von 108° an (NEOGI, CHATTERJI, *J. indian chem. Soc.* **5**, 228; *C.* **1928** II, 982). Wird am Licht grünlich. Unlöslich in Alkohol und Wasser. — $2C_7H_9N + H_2SiF_6$. Nadeln (aus Alkohol) (JACOBSON, PRAY, *Am. Soc.* **50**, 3057). — $3\,C_7H_9N + 3\,HCl + BiCl_3$. Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Salzsäure (GUTBIER, MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* **128**, 149). Wird durch Wasser rasch zersetzt. — $3\,C_7H_9N + H_4[Fe(CN)_6]$. Tafeln (CUMMING, *Soc.* **125**, 2541). Löslich in Wasser. — $2\,C_7H_9N + H_4[Fe(CN)_6]$. Krystallisiert je nach der Art der Herstellung in farblosen Prismen mit 2, 3 oder 4 H_2O (C., *Soc.* **121**, 1296) oder in gelblichgrünen Prismen mit $^1/_2\,C_2H_5\cdot OH$ (C., *Soc.* **123**, 2461). Die Hydrate sind fast unlöslich in absol. Alkohol, löslich in heißem Wasser unter allmählicher Zersetzung und färben sich beim Aufbewahren dunkelgrün, beim Erhitzen gelb. Das Alkoholat ist löslich in Wasser. — $3\,C_7H_9N + H_3[Fe(CN)_6]$. Hellgrüne Tafeln (aus Alkohol) (C., *Soc.* **125**, 2542). Löslich in Wasser. — $3\,C_7H_9N + H_3[Fe(CN)_6] + 0{,}5\,H_2O$. Gelbe Prismen (C., *Soc.* **125**, 1107; vgl. C., *Soc.* **123**, 2462). Löslich in Wasser. — $C_7H_9N + CoCl_2$. Blaues Pulver. Färbt sich beim Aufbewahren grünlichgelb (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **117**, 130).

Salz der Äthylschwefelsäure $C_7H_9N + C_2H_6O_4S$. Krystalle. F: ca. 44° (POPELIER, *Bl. Soc. chim. Belg.* **35**, 272; *C.* **1927** I, 268). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther. — Pikrat $C_7H_9N + C_6H_3O_7N_3$ (H 140; E I 151). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin, Phenol und Diphenylamin: WALDEN, *Ph. Ch.* **94**, 328, 336, 342; *C.* **1925** I, 1557.

Salz der Dichloressigsäure $C_7H_9N + C_2H_2O_2Cl_2$. Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 96° (WHEELER, JENNINGS, *Am. Soc.* **49**, 1092). Elektrische Leitfähigkeit in absolutem und wasserhaltigem Methanol: GOLDSCHMIDT, MATHIESEN, *Ph. Ch.* **119**, 455; in wasserhaltigem Alkohol: G., *Ph. Ch.* **99**, 150. — Salz der Trichloressigsäure $C_7H_9N + C_2HO_2Cl_3$. Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 97° (WH., J.). — Salz der α.α.β-Trichlor-buttersäure. Elektrische Leitfähigkeit in wasserhaltigem Alkohol: G., *Ph. Ch.* **99**, 150. — Salicylat. Elektrische Leitfähigkeit in absolutem und wasserhaltigem Methanol: G., M., *Ph. Ch.* **119**, 455; in wasserhaltigem Alkohol: G., *Ph. Ch.* **99**, 151.

Salz der α-Naphthalinsulfonsäure $C_7H_9N + C_{10}H_8O_3S$. Nadeln. F: 147° (FORSTER, KEYWORTH, *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 302 T; *C.* **1924** II, 2582). 100 g der bei 15° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 1,65 g. — Salz der β-Naphthalinsulfonsäure $C_7H_9N + C_{10}H_8O_3S$. F: 213° (F., K.). — Salz der Naphthalin-disulfonsäure-(2.6) $2C_7H_9N + C_{10}H_8O_6S_2$. Graue Nadeln (aus Wasser). F: 272° (F., K., *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 168 T; *C.* **1924** II, 648). 100 g gesättigte wäßrige Lösung enthalten bei 20° 3,22 g Salz. — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure $C_7H_9N + C_{10}H_{16}O_4S$. *B.* Bei der Einw. von Wasser auf das [d-Campher]-β-sulfonat des Benzophenonanil-hydroxymethylats (WEDEKIND, *A.* **442**, 120, 126). $[M]_D$: +50,5° (Wasser; c = 3). — Salz der Anthrachinon-sulfonsäure-(1). Nadeln. F: 213° (PERKIN, SEWELL, *J. Soc. chem. Ind.* **42**, 30 T; *C.* **1923** I, 1541). — Salz der Anthrachinon-sulfonsäure-(2) $C_7H_9N + C_{14}H_8O_5S$. Nadeln (aus Alkohol). F: 202—203° (PE., S.). Bei 20° lösen sich 3,2 g in 1000 g Wasser, 9,6 g in 1000 g 5%iger Salzsäure, 2,1 g in 1000 g absol. Alkohol. — Salz der Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5) $2C_7H_9N + C_{14}H_8O_8S_2 + 3H_2O$. Orangefarbene Tafeln. Schmilzt wasserfrei bei 255° (PE., S.). — Salz der Anthrachinon-disulfonsäure-(1.8). Krystalle (aus Alkohol) (PE., S.). — Salz der Anthrachinon-disulfonsäure-(2.6). Nadeln (aus Alkohol). F: 205—210° (PE., S.). — Salz der Anthrachinon-disulfonsäure-(2.7). Nadeln (aus Alkohol). F: 230° (PE., S.). — Salz der Alizarin-sulfonsäure-(3). Orangerote Nadeln. F: 234° (PE., S.). Sehr leicht löslich in Alkohol.

$2C_7H_9N + 2HCl + CH_3 \cdot SnCl_3$. Körnchen. F: 194° (DRUCE, *Chem. N.* **120**, 230; *C.* **1920** III, 249). Löslich in Wasser; die wäßr. Lösung reagiert sauer.

Dimethylanilin $C_8H_{11}N = C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$ (H 141; E I 151).

Bildung und Darstellung.

B. In geringer Menge neben Methylanilin und anderen Produkten beim Leiten von Phenol, Methanol und Ammoniak über Aluminiumoxyd bei 410—415° (BRINER, FERRERO, DE LUSERNA, *Helv.* **7**, 292). Neben anderen Verbindungen beim Leiten von Anilin und Methanol über Aluminiumchlorid oder Kaolin bei 300° (E. SMOLENSKI, K. SMOLENSKI, *C.* **1923** III, 204), über Silicagel bei ca. 365° (BROWN, REID, *Am. Soc.* **46**, 1838) oder über Thoriumoxyd-Asbest bei 410—430° (ROY, *J. indian chem. Soc.* **5**, 385; *C.* **1928** II, 1431). Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Chlorsulfonsäuremethylester auf Anilin in Gegenwart von Calciumhydroxyd oder verd. Natronlauge (TRAUBE, *Z. ang. Ch.* **38**, 442). Neben anderen Verbindungen beim Leiten von Methylanilin über japanische saure Erde bei 350° (INOUE, *Bl. chem. Soc. Japan* **1** [1926], 160; *C.* **1926** II, 2032). Neben Trimethyl-phenyl-ammonium-p-toluolsulfonat beim Kochen von Methylanilin mit p-Toluolsulfonsäure-methylester in Aceton (FÖLDI, *B.* **55**, 1539). Beim Kochen von Phenyliminodiessigsäure mit Eisen(II)-sulfat und verd. Schwefelsäure (KALLE & Co., D.R.P. 375463; *C.* **1924** I, 966; *Frdl.* **14**, 400).

Zur Darstellung durch Erhitzen von Anilin mit Methanol und konz. Schwefelsäure unter Druck (H 141) vgl. H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 128. — Trennung von Anilin und Methylanilin s. S. 79.

Physikalische Eigenschaften.

E: +2,45° (TIMMERMANS, HENNAUT-ROLAND, *J. Chim. phys.* **32** [1935], 602). Kp_{760}: 193,50° (korr.) (NELSON, WALES, *Am. Soc.* **47**, 869), 194,15° (korr.) (TI., H.-R.); Kp_{13}: 77° (BRAND, KRANZ, *J. pr.* [2] **115**, 153). Dampfdruck zwischen 40,0° (2,4 mm) und 196,78° (821,7 mm): N., W. D zwischen 0° (0,9729) und 98° (0,8918): BINGHAM, VAN KLOOSTER, KLEINSPEHN, *J. phys. Chem.* **24**, 4; D_4^{20}: 0,9563 (LEY, PFEIFFER, *B.* **54**, 376); D_4^{25}: 0,9525 (ANOSSOW, *Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.* **3**, 391; *C.* **1927** I, 2632); D_4^{30}: 0,9477 (PUSCHIN, PINTER, *Ph. Ch.* [A] **142**, 219). Viscosität zwischen 10° (0,01688 g/cm sec) und 98° (0,005 349 g/cm sec): BI., VAN KLOO., KLEI., *J. phys. Chem.* **24**, 11; bei 30°: 0,01170 g/cm sec (PU., PI., *Ph. Ch.* [A] **142**, 215, 219). Oberflächenspannung bei 20° in Luft: 36,56 dyn/cm; im Vakuum: 36,66 dyn/cm (RICHARDS, CARVER, *Am. Soc.* **43**, 845). Zum Parachor vgl. MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* **1929**, 2128.

n_α^{20}: 1,5519; n_D^{20}: 1,5587; n_β^{20}: 1,5765; n_γ^{20}: 1,5933 (LEY, PFEIFFER, *B.* **54**, 476); n_α^{20}: 1,5515; n_D^{20}: 1,5582; n_β^{20}: 1,5761 (BRAND, KRANZ, *J. pr.* [2] **115**, 153); n_D^{20}: 1,5589 (ANOSSOW, *Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.* **3**, 392; *C.* **1927** I, 2632). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol und in alkoh. Salzsäure: L., PF., *B.* **54**, 363, 365; vgl. a. HANTZSCH, *B.* **62**, 1237. Absorptionsspektrum von flüssigem Dimethylanilin im Ultrarot bis 2,8 μ: ELLIS, *Am. Soc.* **49**, 350; zwischen 3,0 und 3,8 μ: BONINO, *G.* **54**, 481; zwischen 1 und 12 μ: BELL, *Am. Soc.* **47**, 2198, 2202; zwischen 1 und 15 μ: W. W. COBLENTZ, Investigations of infra-red spectra [Washington 1905], S. 153, 246. Lichtreflexion an Dimethylanilin-Oberflächen: BHATNAGAR, SHRIVASTAVA, MITRA, *J. indian chem. Soc.* **5**, 334, 338; *C.* **1928** II, 1745. Ramanspektrum: BONINO, BRÜLL, *G.* **59**, 672; DADIEU, KOHLRAUSCH, *M.* **53/54**, 287; *B.* **63** [1930], 260. Luminescenz von flüssigem Dimethylanilin bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* **42**, 2002; von Dimethylanilin-Dampf

bei Ultraviolett-Bestrahlung: NUNAN, MARSH, *Soc.* **125**, 2125; bei Anregung durch Tesla-Entladungen: KRAEMER, *Z. wiss. Phot.* **24**, 222; *C.* **1926** II, 1506; MCVICKER, MARSH, STEWART, *Soc.* **1926**, 18.

Dipolmoment: 1,39 D (verd. Lösung; Benzol) (HÖJENDAHL, *Nature* **117**, 892; *C.* **1926** II, 1114). Magnetische Susceptibilität: BHATNAGAR, LUTHER, *J. indian chem. Soc.* **6**, 304; *C.* **1929** II, 1270; vgl. BH., DHAWAN, *Phil. Mag.* [7] **5** [1928], 542; BH., MATHUR, *Phil. Mag.* [7] **6** [1928], 221.

Löslichkeitskurve des Systems mit Glycerin (obere kritische Lösungstemperatur: 287°): PARVATIKER, MCEWEN, *Soc.* **125**, 1485. Einfluß von Natriumchlorid auf die Beständigkeit von durch Natriumoleat oder Natriumstearat stabilisierten Dimethylanilin-Wasser-Emulsionen: TARTAR, Mitarb., *J. phys. Chem.* **33**, 444, 445. Dimethylanilin wirkt koagulierend auf Latex (PELIZZOLA, *Giorn. Chim. ind. appl.* **6**, 10; *C.* **1924** I, 2206). Lösungsvermögen für Acetylen: GARELLI, *R. A. L.* [6] **2**, 121.

Schmelzdiagramm des Systems mit p-Kresol (Eutektikum bei —35° und 50 Mol-% Dimethylanilin): PUSHIN, SLADOVIČ, *Soc.* **1928**, 2475; mit Essigsäure (Eutektikum bei —24,0° und 29,9 Mol-% Dimethylanilin): O'CONNOR, *Soc.* **125**, 1426; Schmelzdiagramm des Systems mit N-Allyl-N'-phenyl-thioharnstoff: SCHISCHOKIN, *Z. anorg. Ch.* **181**, 140, 144; Schmelzdiagramm des Systems mit o-Kresol s. S. 87. Dimethylanilin enthaltende Azeotrope s. in der untenstehenden Tabelle. Dampfdrucke von binären Gemischen mit Chloroform, Benzol, Methanol, Aceton und Essigsäuremethylester bei 20°: WEISSENBERGER, SCHUSTER, LIELACHER, *M.* **46**, 304; vgl. WEI., HENKE, SCHU., *Z. anorg. Ch.* **152**, 331; WEI., *Z. anorg. Ch.* **152**, 336. Dichte von binären Gemischen mit Heptan und Benzol: MATHEWS, STAMM, *Am. Soc.* **46**, 1074; mit Guajacol: PUSCHIN, PINTER, *Ph. Ch.* [A] **142**, 219; mit Allylsenföl: ANOSSOW, *Izv. Inst. fiz-chim. Anal.* **3**, 392; *C.* **1927** I, 2632; TRIFONOW, SSAMARINA, *Izv. biol. Inst. Perm. Univ.* **6**, 295; *C.* **1929** II, 1284. Viscosität von Gemischen mit Guajacol: PU., PI.; mit Allylsenföl: TR., SS. Viscosität eines Gemisches mit Anilin bei verschiedenen Temperaturen: BINGHAM, VAN KLOOSTER, KLEINSPEHN, *J. phys. Chem.* **24**, 10. Grenzflächenspannung von Dimethylanilin und von binären Gemischen mit Heptan und Benzol gegen Wasser: MATHEWS, STAMM, *Am. Soc.* **46**, 1074. Adsorption des Dampfes an Tierkohle: ALEXEJEWSKI, Ж. **55**, 417; *C.* **1925** II, 642. Adsorption von Dimethylanilin aus wäßr. Lösung an aktivierte, aschefreie Zuckerkohle: KOLTHOFF, *R.* **46**, 563; an Tierkohle: KO., VAN DER GOOT, *R.* **48**, 274. Wärmetönung beim Mischen mit Chloroform, Benzol, Methanol, Aceton und Essigsäuremethylester: WEISSENBERGER, SCHUSTER, LIELACHER, *M.* **46**, 304.

Dimethylanilin enthaltende binäre Azeotrope.

Komponente	Kp_{760} 0	Gew.-% Dimethylanilin	Komponente	Kp_{760} 0	Gew.-% Dimethylanilin
Jodbenzol[1]	186,7	25	Benzylalkohol[2]. . . .	193,9	93,5
4-Brom-toluol[1]	184,2	15	Glykol[1]	175,85	66,5
n-Octylalkohol[2]. . . .	191,75	50,5	Acetamid[2].	186,95	82,7
l-Linalool[1]	193,9	ca. 85	Propionamid[1]	190,5	84,5

[1]) LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **47** I, 112, 151, 152, 154. — [2]) L., *R.* **47**, 14, 16.

Brechungsindices von Gemischen mit Allylsenföl: ANOSSOW, *Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.* **3**, 392; *C.* **1927** I, 2632. Erstarrte Borsäure-Schmelzen, denen wenig Dimethylanilin zugesetzt wurde, zeigen bei Ultraviolett-Bestrahlung blaues Nachleuchten (TIEDE, RAGOSS, *B.* **56**, 659). Dielektrizitätskonstante von binären Gemischen mit Benzol und Äther: KERR, *Soc.* **1926**, 2798. Elektrische Leitfähigkeit von binären Gemischen mit Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Benzoesäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Phthalsäure und Salicylsäure in Alkohol: HÖLZL, *M.* **47**, 135, 569, 581, 591, 760; von Gemischen mit Allylsenföl: TRIFONOW, TSCHERBOW, *Izv. biol. Inst. Perm. Univ.* **6**, 253; *C.* **1929** I, 2147; WOSKRESSENSKAJA, *Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.* **4**, 167; *C.* **1929** I, 2956. Depolarisierende Wirkung bei der Elektrolyse in saurer Lösung an Platinanoden: MARIE, LEJEUNE, *J. Chim. phys.* **26**, 248. Aciditätskonstante k_W/k_b bei 18°: $7,8\times10^{-6}$ (potentiometrisch bestimmt) (MIZUTANI, *Ph. Ch.* **116**, 355; **118**, 338). Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b in Wasser bei ca. 20°: $1,0\times10^{-9}$ (potentiometrisch und colorimetrisch bestimmt) (PRING, *Trans. Faraday Soc.* **19**, 717; *C.* **1924** II, 1776); bei 25°: $1,5\times10^{-9}$ (aus Leitfähigkeitsmessungen berechnet) (LEY, GRAU, *B.* **58**, 1773), $9,3\times10^{-11}$ (potentiometrisch bestimmt) (BOURGEAUD, DONDELINGER, *C. r.* **179**, 1160; *Bl.* [4] **37**, 282; COURTOT, D., *A. ch.* [10] **4**, 311); bei 55°: $5,2\times10^{-10}$ (berechnet aus der Geschwindigkeit der Rohrzuckerinversion) (ARNALL, *Soc.* **117**, 837). Elektrolytische Dissoziation in Methanol-Wasser-Gemischen bei 18°: MI., *Ph. Ch.* **118**, 338; in Alkohol-Wasser-Gemischen bei 18—20°: MI., *Ph. Ch.* **116**, 355; in Aceton-Wasser-Gemischen bei 16—25°:

PRING, *Trans. Faraday Soc.* **19**, 717; *C.* **1924** II, 1776. Salzbildung mit Bernsteinsäure, Maleinsäure und Fumarsäure in wäßr. Lösung: SABALITSCHKA, DANIEL, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **30**, 482; *C.* **1921** I, 357. EMK von Ketten, die Dimethylanilin enthalten, und ihre Beeinflussung durch Röntgenstrahlen: LIECHTI, *Bio. Z.* **171**, 248, 249. Potentialdifferenz an der Grenzfläche zwischen Luft und wäßr. Dimethylanilin-Lösung: FRUMKIN, DONDE, KULVARSKAJA, *Ph. Ch.* **123**, 336. Magnetische Suszeptibilität und magnetische Drehung von Gemischen mit Allylsenföl: TRIFONOW, *Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.* **3**, 435, 437; *C.* **1927** I, 2635.

Einfluß von Dimethylanilin auf die Zersetzung von Nitramid: BRÖNSTED, PEDERSEN, *Ph. Ch.* **108**, 224. Über Hemmung der Autoxydation trocknender Öle durch Dimethylanilin vgl. TARADOIRE, *C. r.* **182**, 62. Einfluß von Dimethylanilin auf die Geschwindigkeit der Umsetzung von Anilin mit p-Toluolsulfochlorid und p-Toluolsulfobromid in Äther: EBEL, *B.* **60**, 2081, 2087; EBEL, BRETSCHER, *Helv.* **11**, 298. Dimethylanilin erhöht die Entzündungstemperatur und Klopffestigkeit von Treibstoffen (EGERTON, GATES, *J. Inst. Petr. Technol.* **13**, 276, 280; *C.* **1928** II, 211).

Chemisches Verhalten.

Beim Leiten von Dimethylanilin-Dampf über Aluminiumoxyd bei 400° entstehen Methan, Wasserstoff und wenig Anilin (MAILHE, *C. r.* **176**, 1718). Gibt beim Leiten über japanische saure Erde bei 350° p-Toluidin, Methyl-p-toluidin und andere Produkte (INOUE, *Bl. chem. Soc. Japan* **1**, 161; *C.* **1926** II, 2032). Bei der Zersetzung von Dimethylanilin durch den elektrischen Funken bilden sich Wasserstoff, Methan, Acetylen, geringe Mengen Blausäure und andere Produkte (FOWLER, MARDLES, *Trans. Faraday Soc.* **23**, 306; *C.* **1927** II, 1250).

Entzündungstemperatur in Luft: 440° (EGERTON, GATES, *J. Inst. Petr. Technol.* **13** [1927], 258; *C.* **1928** II, 211). Dimethylanilin gibt bei der elektrolytischen Oxydation in 2n-Schwefelsäure an einer Bleidioxyd-Anode N.N.N'.N'-Tetramethyl-benzidin, wenig 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan und harzige Produkte (FICHTER, ROTHENBERGER, *Helv.* **5**, 167). N.N.N'.N'-Tetramethyl-benzidin bildet sich auch bei der elektrolytischen Oxydation an einer Platinanode neben Dimethylanilinoxyd, je nach der Art der Aufarbeitung wechselnden Mengen N.N.N'-Trimethyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin(?) und anderen Produkten (F., R., *Helv.* **5**, 169, 176). Das Hydrochlorid gibt bei der Hydrierung (E I 153) in Gegenwart von Platinschwarz (aus dem Oxyd) in 75%igem Alkohol bei 20—70° und 2—3 Atm. ausschließlich Dimethylcyclohexylamin (HIERS, ADAMS, *B.* **59**, 165, 167). Geschwindigkeit der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Platin oder von Platinschwarz unter verschiedenen Bedingungen: H., A.

Beim Einleiten von Chlor (vgl. H 142) in eine Lösung von Dimethylanilin in Sodalösung entstehen etwa gleiche Mengen 2-Chlor-dimethylanilin und 4-Chlor-dimethylanilin (TISCHTSCHENKO, Ж. **60**, 161; *C.* **1928** II, 767); beim Chlorieren von Dimethylanilin in verd. Salzsäure oder beim Behandeln von Dimethylanilin mit Natriumchlorat und Salzsäure erhält man je nach den Bedingungen 2-Chlor-dimethylanilin oder 2.4-Dichlor-dimethylanilin als Hauptprodukt (CASSELLA & Co., D.R.P. 453427; *C.* **1928** I, 2309; *Frdl.* **16**, 366). Dimethylanilin wird durch Dibromdimethyldihydroresorcin oder Dibromcyanacetamid in Benzol-Lösung und durch 5.5-Dibrom-barbitursäure in alkoh. Lösung in 4-Brom-dimethylanilin übergeführt (GUPTA, THORPE, *Soc.* **121**, 1902, 1903). Geschwindigkeit der Reaktion mit Brom in wäßr. Lösung: FRANCIS, *Am. Soc.* **48**, 1633.

Bei der Einw. von Nitrosylschwefelsäure auf Dimethylanilin (E I 153) bildet sich 4-Nitro-dimethylanilin als sekundäres Reaktionsprodukt; man erhält es nur bei Anwendung von überschüssiger Nitrosylschwefelsäure und Zersetzung des Reaktionsgemisches mit Eis; verwendet man Dimethylanilin im Überschuß oder zersetzt man das Reaktionsgemisch durch Eintragen in absol. Alkohol oder Äther, so erhält man ausschließlich 4-Nitroso-dimethylanilin; dagegen bildet sich 4-Nitro-dimethylanilin auch beim Eintragen einer Lösung von Dimethylanilin in konz. Schwefelsäure in 10%ige Salpetersäure oder 5%ige Kaliumnitrit-Lösung (ELLIOTT, Mitarb., *Soc.* **1926**, 1222, 1230). Dimethylanilin liefert bei der Einw. von Stickstofftetroxyd in Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch 4-Nitro-dimethylanilin (SCHAARSCHMIDT, BALZERKIEWICZ, GANTE, *B.* **58**, 501, 502). Bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure nach GROLL (*B.* **19** [1886], 198; vgl. H 143) vermindert sich die Ausbeute an 3-Nitro-dimethylanilin und 4-Nitro-dimethylanilin bei Anwendung geringerer Mengen Schwefelsäure sowie bei Zusatz von Acetylchlorid (CHRZASZCZEWSKA, BIALOWNA, *Roczniki Chem.* **5** [1925], 87, 90). Beim Behandeln von 1 Tl. Dimethylanilin mit der berechneten Menge Salpetersäure (D: 1,52) in 12 Tln. Acetanhydrid bei 16,5—18° entsteht 4-Nitro-dimethylanilin; verläuft die Reaktion bei Gegenwart von Acetylchlorid in 2 Tln. Acetanhydrid bei —6° bis —4°, so erhält man ein flüssiges Nitrierungsprodukt, das aus 2-Nitro-dimethylanilin oder einer Lösung von 3-Nitro-dimethylanilin in 2-Nitro-dimethylanilin besteht (CHR., BIA., *Roczniki Chem.* **5**, 91, 94). Dimethylanilin gibt beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,11), zuerst bei —5°, dann bei Zimmertemperatur, 2.4-Dinitro-dimethylanilin und N.N.N'.N'-Tetramethyl-3.5.3'.5'-tetranitro-benzidin (G. VAN ROMBURGH, *R.* **41**, 39; HODGSON, TURNER, *Soc.* **1942**, 584; vgl. MERTENS, *B.* **19** [1886], 2125; P. VAN ROMBURGH, *R.* **5** [1886], 243). Umwandlung in Methylphenylnitrosamin und Methyl-[4-nitro-phenyl]-nitrosamin durch Tetranitromethan s. S. 85.

Beim Leiten von Dimethylanilin und Wasserdampf über Thoriumoxyd bei 460—480° bilden sich Anilin und Methanol (MAILHE, *Caoutch. Guttap.* **17**, 10585; *C.* **1921** I, 717).

Bei der Umsetzung mit Dischwefeldichlorid S_2Cl_2 (vgl. H 143) in Schwefelkohlenstoff bei 0° bilden sich neben 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenyldisulfid geringere Mengen 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylsulfid und nicht isoliertes 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenyltrisulfid (LECHER, GOEBEL, *B.* **55**, 1487, 1494). Die analoge Umsetzung mit Dischwefeldirhodanid (E II **3**, 127) ergibt ungefähr gleiche Mengen der genannten Sulfide (L., G., *B.* **55**, 1488, 1495). Dimethylanilin gibt mit Tellurtetrachlorid in Äther das Salz $2 C_8H_{11}N + TeCl_4$ (S. 87) und etwas 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenyltellurdichlorid (Syst. Nr. 1853) (MORGAN, BURGESS, *Soc.* **1929**, 1104).

Beim Erwärmen von 2 Mol Dimethylanilin mit 1 Mol Phosphortrichlorid (vgl. H 144) auf dem Wasserbad und Behandeln des Reaktionsprodukts mit verd. Natronlauge oder Sodalösung erhält man [4-Dimethylamino-phenyl]-phosphinigsäure $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot P(OH)_2$ und Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-hydroxyphosphin $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2P \cdot OH$ (BOURNEUF, *Bl.* [4] **33**, 1809; vgl. CASSELLA & Co., D.R.P. 397813; *C.* **1924** II, 1271; *Frdl.* **14**, 1408); bei Anwendung von 3 Mol Dimethylanilin bildet sich außerdem Tris-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphin (RAUDNITZ, *B.* **60**, 745). Beim Erhitzen mit $^1/_4$ Mol Phosphoroxychlorid auf 130° und nachfolgenden Behandeln mit verd. Natronlauge bilden sich Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphinsäure, Tris-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphin, Tris-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphinoxyd-hydrat und 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan (BOU., *Bl.* [4] **33**, 1813). Dimethylanilin liefert bei der Umsetzung mit Arsentrichlorid (vgl. H 144), zuletzt auf dem Wasserbad, und nachfolgenden Einw. von verd. Natronlauge [4-Dimethylamino-phenyl]-arsenoxyd, Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-hydroxyarsin und Tris-[4-dimethylamino-phenyl]-arsin (RAU., *B.* **60**, 746). Beim Erwärmen mit Antimontrichlorid und anschließenden Behandeln mit Wasser und mit Natronlauge erhält man 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan und 4.4'.4''-Tris-dimethylamino-triphenylmethan (RAU., *B.* **60**, 747). Bei den Umsetzungen mit Phosphortrichlorid, Arsentrichlorid und Antimontrichlorid wurde ferner die Bildung geringer Mengen Krystallviolett nachgewiesen (RAU., *B.* **60**, 744).

Dimethylanilin gibt beim Behandeln mit Quecksilber(II)-chlorid in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumdicarbonat [4-Dimethylamino-phenyl]-quecksilberchlorid (Syst. Nr. 2355) (NEOGI, CHATTERJI, *J. indian chem. Soc.* **5**, 229; *C.* **1928** II, 982).

Geschwindigkeit der Addition von Methyljodid in Nitrobenzol, Tetrachloräthan und Benzylalkohol zwischen 10° und 50°: ESSEX, GELORMINI, *Am. Soc.* **48**, 885; der Addition von Äthylbromid in verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen bei 99°: MUCHIN, Ж. **55**, 211; *C.* **1925** I, 193. Einw. von Dimethylanilin + Äthyljodid auf Magnesium s. im Artikel Dimethyl-äthyl-phenyl-ammoniumhydroxyd, S. 91. Gibt beim Erwärmen mit Tetranitromethan und Pyridin in Alkohol auf dem Wasserbad Methylphenylnitrosamin und Methyl-[4-nitro-phenyl]-nitrosamin (SCHMIDT, FISCHER, *B.* **53**, 1538). Methylphenylnitrosamin entsteht auch beim Kochen von Dimethylanilin mit Hexanitroäthan und Pyridin in Alkohol (ALLSOP, KENNER, *Soc.* **123**, 2306, 2314). Beim Einleiten von Acetylen in ein Gemisch aus Dimethylanilin und Aluminiumchlorid entstehen geringe Mengen 1.1-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-äthan (COOK, CHAMBERS, *Am. Soc.* **43**, 339). Dimethylanilin gibt mit Acetylen und Schwefel bei 150° eine Verbindung $C_{20}H_{20}N_2S_3$ und ein in Benzol unlösliches Produkt, das sich zu Krystallviolett oxydieren läßt (CONSONNO, CRUTO, *G.* **51** I, 179, 182). Beim Erhitzen mit Benzylchlorid (vgl. H 145) und einer geringen Menge Jod auf 150° entsteht Methylbenzylanilin (DESAI, *J. indian Inst. Sci.* **7**, 249; *C.* **1925** I, 1298). Geschwindigkeit der Reaktion mit Benzylchlorid, 3-Nitro-benzylchlorid und 4-Nitro-benzylchlorid in Methanol bei 35° und 45°: PEACOCK, *Soc.* **127**, 2179. Dimethylanilin führt 9-Brom-9-brommethyl-fluoren bei 150° in 1.4-Bis-diphenylen-butadien-(1.3) über und wird dabei unter Bildung von Krystallviolett dehydriert (WIELAND, KRAUSE, *A.* **443**, 139). Liefert beim Erwärmen mit 1.5-Dichlor-anthracen-dichlorid-(9.10) auf dem Wasserbad 1.5-Dichlor-9.10-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-9.10-dihydro-anthracen (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *R.* **44**, 824); bei der analogen Umsetzung mit 1.8-Dichlor-anthracen-dichlorid-(9.10) oder mit 1.8.10-Trichlor-anthracen-dichlorid-(9.10) entstehen 1.8.10-Trichlor-anthracen und 4.5-Dichlor-9-[4-dimethylamino-phenyl]-anthracen (B., C., M., *R.* **45**, 77), während 1.5-Dichlor-anthracen-dibromid-(9.10) in 1.5-Dichlor-anthracen übergeht (B., C., M., *R.* **44**, 824).

Dimethylanilin gibt mit 2.4.6-Trinitro-anisol eine rote Lösung, die beim Abkühlen unbeständige rote Nadeln ausscheidet und beim Erwärmen unter Bildung von Trimethylphenylammoniumpikrat gelb wird (HERTEL, VAN CLEEF, *B.* **61**, 1546). Dimethylanilin gibt beim Behandeln mit 2-Nitro-phenylschwefelrhodanid (E II **6**, 307) in Benzol 2'-Nitro-4-dimethylamino-diphenylsulfid (LECHER, SIMON, *B.* **54**, 636). Bei der Umsetzung mit 2-Nitro-phenyldithiochlorid (E II **6**, 307) in absol. Äther entsteht 2'-Nitro-4-dimethylamino-diphenyldisulfid (L., S., *B.* **55**, 2429). Reaktion mit Thiokohlensäure-O-phenylester-chlorid und analogen Verbindungen s. S. 86. Kondensiert sich mit Triphenylcarbinol in siedendem Eisessig zu 4-Dimethylamino-tetraphenylmethan (FISCHER, LUCKMANN, *H.* **115**, 92).

Die zu 2.2-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-propan führende Umsetzung mit Aceton (H 146) erfolgt zweckmäßiger durch Erhitzen von 2 Mol Dimethylanilin und 1 Mol Aceton mit konz. Salzsäure auf 150° (v. BRAUN, *A.* **472**, 43). Bei der analog ausgeführten Reaktion mit Cyclohexanon erhält man 1.1-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-cyclohexan und geringe Mengen 4-Dimethylamino-1-[Δ^1-cyclohexenyl]-benzol (v. B., *A.* **472**, 30); analog verlaufen die Umsetzungen mit anderen hydrierten cyclischen Ketonen (v. B., *A.* **472**, 35, 37, 81, 85), mit Butyraldehyd (v. B., *A.* **472**, 53), mit Methylbutylketon (v. B., *A.* **472**, 48) sowie mit Acetophenon (vgl. H 147) (v. B., *A.* **472**, 49). Dimethylanilin gibt bei 24-stdg. Erhitzen mit $^1/_2$ Mol Benzaldehyd (vgl. H 147) in Gegenwart von konz. Salzsäure und etwas Alkohol 4.4'-Bis-dimethylamino-triphenylmethan (Leukomalachitgrün) (v. B., *A.* **472**, 53). Beim Erhitzen von Dimethylanilin mit Glyoxal und rauchender Salzsäure im Rohr auf 180° erhielt DUTT (*Soc.* **1926**, 1178) eine als 1.1.2.2-Tetrakis-[4-dimethylamino-phenyl]-äthan formulierte Verbindung, die ihren Eigenschaften nach wahrscheinlich 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan (Syst. Nr. 1787; vgl. H 13, 239; E I 13, 71) gewesen ist[1]). Umsetzung mit 4.4-Dibrom-1.1-dimethyl-cyclohexandion-(3.5) (Dibromdimethyldihydroresorcin) s. S. 84.

Dimethylanilin liefert beim Kochen mit Acetanhydrid und Zinkchlorid geringe Mengen 4-Dimethylamino-acetophenon (STAUDINGER, KON, *A.* **384** [1911], 111); die analoge Reaktion mit Propionylchlorid führt zu 4-Dimethylamino-propiophenon und 1.1-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-propen-(1) (SKRAUP, NIETEN, *B.* **57**, 1309). Überführung in Krystallviolett durch Einw. von Oxalylchlorid (vgl. H 149) in Gegenwart von Aluminiumchlorid: POSTOWSKI, *Ž. chim. Promyšl.* **4**, 552; *C.* **1927** II, 2183; *Chem. Abstr.* **22** [1928], 957. Reaktion mit Dibromcyanacetamid s. S. 84. Dimethylanilin bewirkt schon in der Kälte, rascher bei 150°, Zersetzung von Chlorameisensäure-äthylester in Äthylchlorid und Kohlendioxyd und wirkt analog auf Chlorthioameisensäure-O-äthylester (E II 3, 105) (RIVIER, RICHARD, *Helv.* 8, 495, 496). Liefert beim Erhitzen mit 1 Mol Thiokohlensäure-O-phenylester-chlorid auf 110—160° 4-Methylamino-thiobenzoesäure-O-phenylester und Methylchlorid (R., R., *Helv.* 8, 497). Gibt beim Erhitzen mit 0,5 Mol Thiokohlensäure-S-äthylester-chlorid auf 140° 4-Methylamino-thiophenetol, Methylchlorid und Kohlenoxyd und reagiert analog mit Thiokohlensäure-S-phenylester-chlorid (R., R., *Helv.* 8, 498). Dithiokohlensäure-äthylester-chlorid reagiert mit Dimethylanilin schon in der Kälte, schneller bei 170° unter Bildung von Trithiokohlensäure-diäthylester, Äthylmercaptan und harzigen Produkten (R., R., *Helv.* 8, 499). Beim Erhitzen von 2 Mol Dimethylanilin mit 1 Mol Dithiokohlensäure-phenylester-chlorid auf 100° bilden sich Krystallviolett und Trithiokohlensäure-diphenylester (R., R., *Helv.* 8, 499). Dimethylanilin liefert beim Erwärmen mit polymerem Rhodanchlorid (E II 3, 127) auf 80° 4-Dimethylamino-phenylrhodanid (LECHER, JOSEPH, *B.* **59**, 2606). Reaktion mit 2-Nitro-phenylschwefelrhodanid s. S. 85; Reaktion mit Dischwefeldirhodanid s. S. 85.

Dimethylanilin gibt mit Benzolsulfochlorid (vgl. H 150) und Aluminiumchlorid in siedendem Schwefelkohlenstoff 4-Dimethylamino-diphenylsulfon; reagiert analog mit p-Toluolsulfochlorid (GEBAUER-FÜLNEGG, SCHWARZ, *B.* **61**, 1307). Beim Kochen mit Benzylsulfonsäure-azid erhält man 4.4'-Bis-dimethylamino-triphenylmethan, N.N-Dimethyl-N'-benzylsulfonyl-p-phenylendiamin und Benzylsulfonsäure-amid (CURTIUS, HAAS, *J. pr.* [2] **102**, 94, 111). Dimethylanilin gibt mit der Additionsverbindung aus N-Methyl-formanilid und 1 Mol Phosphoroxychlorid unterhalb 10° 4-Dimethylamino-benzaldehyd und N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-formamidiniumchlorid (S. 137) (VILSMEIER, HAACK, *B.* **60**, 121). Zur Bildung von 4.4'-Bis-dimethylamino-triphenylmethan (Leukomalachitgrün) bei der Umsetzung mit 4-Dimethylamino-benzhydrol (H 151) und zur Bildung von 4.4'.4''-Tris-dimethylamino-triphenylmethan bei der Umsetzung mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd (H 151) vgl. v. BRAUN, *A.* **472**, 54.

Reaktion mit 5.5-Dibrom-barbitursäure s. S. 84. — Dimethylanilin gibt bei Raumtemperatur mit α-Acetobromglucose Trimethylphenylammoniumbromid, mit α-Acetobromglucose und Silbersulfat das Trimethylphenylammoniumsalz des 2.3.4.6-Tetraacetyl-β-d-glucose-1-sulfats (Syst. Nr. 4753 E) (OHLE, MARACEK, BOURJEAU, *B.* **62**, 841, 853).

Biochemisches Verhalten; Analytisches.

Pharmakologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 826.

Mikrochemischer Nachweis als Jodoplatinat: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 115. Empfindlichkeit der Farbreaktion mit Natriumnitrit in verd. Salzsäure: v. BRAUN, SEEMANN, *B.* **56**, 2164.

Salze, additionelle Verbindungen und Umwandlungsprodukte von ungewisser Konstitution aus Dimethylanilin.

Hydrochlorid $C_8H_{11}N + HCl$ (H 153; E I 154). Potentiometrische Bestimmung des Hydrolysegrades: BOURGEAUD, DONDELINGER, *C. r.* **179**, 1160; *Bl.* [4] **37**, 282; COURTOT, D., *A. ch.* [10] **4**, 311. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser: LEY, GRAU, *B.* **58**, 1774; in Aceton:

[1]) Vgl. a. die Reaktion von Dimethylanilin mit Acetylentetrabromid, H 145.

WALDEN, ULICH, BUSCH, *Ph. Ch.* **123**, 430. — Hydrobromid $C_8H_{11}N + HBr$ (H 153; E I 154). F: 84,5—85,5° (korr.) (SUGDEN, WILKINS, *Soc.* **1929**, 1297). D_4^t zwischen 110,5° (1,302) und 141,5° (1,277) und Oberflächenspannung zwischen 97° (50,40) und 136,5° (48,07 dyn/cm): S., WI. Parachor: S., WI.; vgl. MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* **1929**, 2132. Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform: WALDEN, *C.* **1925** I, 1674. Elektrische Leitfähigkeit in Aceton bei 25°: WA., ULICH, BUSCH, *Ph. Ch.* **123**, 430. — Hydrojodid $C_8H_{11}N + HI$ (H 153). Elektrische Leitfähigkeit in Aceton bei 25°: WA., U., BUSCH. — Verbindung mit Schwefeltrioxyd („Dimethylphenylsulfamidsäure") $C_8H_{11}O_3NS = C_6H_5 \cdot \overset{+}{N}(CH_3)_2 \cdot SO_2 \cdot \overset{-}{O}$(?) (H 154). Liefert beim Behandeln mit wäßr. Ammoniak Dimethylanilin und Sulfamidsäure (BAUMGARTEN, *B.* **59**, 1979). — Saures Sulfat $C_8H_{11}N + H_2SO_4$ (H 153). F: 88—89° (korr.) (SUGDEN, WILKINS, *Soc.* **1929**, 1297). D_4^t zwischen 111,5° (1,272) und 137° (1,256) und Oberflächenspannung zwischen 105,5° (55,2) und 133° (53,7 dyn/cm): S., WI.

Salz der Dibrenzcatechinborsäure s. u. — $2 C_8H_{11}N + ZnBr_2$. Krystalle (aus absol. Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 280° (MENSCHUTKIN, BUTKOW, *Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.* **3**, 409; *C.* **1927** I, 2650). Sehr schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in heißem Dimethylanilin. — $4 C_8H_{11}N + 4 HCl + 2 BiCl_3$. Prismen. Leicht löslich in verd. Salzsäure (GUTBIER, MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* **128**, 143). Zersetzt sich an der Luft und bei Berührung mit Wasser. — $3 C_8H_{11}N + 3 HI + BiI_3$. Dunkelrote Tafeln (aus konz. Salzsäure) (BARTHOLOMEW, BURROWS, *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **60**, 210; *C.* **1928** I, 2497).

$2 C_8H_{11}N + TeCl_4$. Gelbe Krystalle. Färbt sich bei 137° grün und schmilzt bei 144—145° zu einer blauen Flüssigkeit (MORGAN, BURGESS, *Soc.* **1929**, 1104). Löslich in Alkohol und Aceton unter Zersetzung, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln. Färbt sich am Licht dunkler. Zersetzt sich an feuchter Luft. Gibt ein an trockener Luft beständiges, farbloses Hydrochlorid. Gibt bei kurzem Kochen mit Wasser 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenyltellurdichlorid (Syst. Nr. 1853) und ein schwer lösliches Produkt, das beim Umkrystallisieren aus alkoh. Salzsäure in das nachfolgende Salz übergeht. — $3 C_8H_{11}N + 3 HCl + TeCl_4 + C_2H_5 \cdot OH$. Grünlichgelbe, hygroskopische Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). F: 119—121° (MORGAN, BURGESS, *Soc.* **1929**, 1105). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Wird durch Alkalien zersetzt. — $2 C_8H_{11}N + TeBr_4$. Orangefarbene Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 100° (LOWY, DUNBROOK, *Am. Soc.* **44**, 616). Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in verd. Säuren. Wird durch Wasser oder Alkohol zersetzt. — $C_8H_{11}N + H_2MoO_4 + MoO_3$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln außer Anilin (KRAUSE, KRAUSKOPF, *Am. Soc.* **47**, 1691). Wird durch Alkalilauge zersetzt.

$2 C_8H_{11}N + H_4[Fe(CN)_6]$ (H 155). Krystallisiert aus Wasser in Prismen oder etwas blaustichigen Rhomben mit $2 H_2O$ (CUMMING, *Soc.* **121**, 1297), aus Alkohol in gelblichgrünen Prismen mit $^1/_2 C_2H_5 \cdot OH$ (C., *Soc.* **123**, 2461). Das Hydrat ist fast unlöslich in heißem absolutem Alkohol, das Alkoholat löslich in Wasser. — $2 C_8H_{11}N + H_3[Fe(CN)_6]$. Krystallisiert in citronengelben Nadeln, aus saurer Lösung mit $3 H_2O$, aus neutraler Lösung mit $3{,}5 H_2O$ (C., *Soc.* **125**, 1107; vgl. C., *Soc.* **123**, 2462). Löslich in Wasser. — $2 C_8H_{11}N + H_3[Fe(CN)_6] + C_2H_5 \cdot OH$. Hellgrüne Tafeln (aus Alkohol) (C., *Soc.* **125**, 2542). Löslich in Wasser. — $C_8H_{11}N + PtCl_2$. Blaugrün (RAY, BOSE-RAY, ADHIKARI, *J. indian chem. Soc.* **4**, 474; *C.* **1928** I, 669).

Nachweis einer Verbindung mit Chloroform $C_8H_{11}N + CHCl_3$ durch Dampfdruckmessung: WEISSENBERGER, *Z. anorg. Ch.* **152**, 336. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitrobenzol $C_8H_{11}N + C_6H_3O_6N_3$ (H 152). Löst sich in Chloroform unter teilweiser Dissoziation mit rotvioletter Farbe; Absorptionsspektrum der Lösung in Chloroform: LEY, PFEIFFER, *B.* **54**, 367, 369; LEY, GRAU, *B.* **58**, 1768. Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform: L., G., *B.* **58**, 1771. Dissoziationsgrad: L., G., *B.* **58**, 1766, 1771. — Salz der Propylschwefelsäure $C_8H_{11}N + C_3H_8O_4S$. Krystalle. F: ca. 58° (POPELIER, *Bl. Soc. chim. Belg.* **35**, 272; *C.* **1927** I, 268). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther. — Pikrat $C_8H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$ (H 154; E I 154). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin, Phenol und Diphenylamin (Dissoziationsgrad): WALDEN, *Ph. Ch.* **94**, 328, 336, 343; *C.* **1925** I, 1557. — Verbindung mit o-Kresol $C_8H_{11}N + C_7H_8O$. Durch thermische Analyse nachgewiesen. F: —6° (PUSHIN, SLADOVIĆ, *Soc.* **1928**, 2475). Bildet Eutektika mit o-Kresol (bei —9° und 40 Mol-% Dimethylanilin) und mit Dimethylanilin (bei —14° und 70 Mol-% Dimethylanilin). — Salz der Dibrenzcatechinborsäure $C_8H_{11}N + H[B(C_6H_4O_2)_2]$ (E I 154). Krystalle (aus Aceton + Petroläther). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther (MEULENHOFF, *R.* **44**, 153, 155).

Acetat. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser: LEY, GRAU, *B.* **58**, 1774. — Salz der Dichloressigsäure. Elektrische Leitfähigkeit in absolutem und wasserhaltigem Methanol: GOLDSCHMIDT, MATHIESEN, *Ph. Ch.* **119**, 456; in wasserhaltigem Alkohol: GO., *Ph. Ch.* **99**, 151. — Salz der α.α.β-Trichlor-buttersäure. Elektrische Leitfähigkeit in wasserhaltigem Alkohol: GO., *Ph. Ch.* **99**, 151. — Salicylat. Elektrische Leitfähigkeit in absolutem und in wasserhaltigem Methanol: GO., MA., *Ph. Ch.* **119**, 456; in wasserhaltigem Alkohol: GO., *Ph. Ch.* **99**, 152.

Salz der α-Naphthalinsulfonsäure. Nadeln. F: 140—141° (FORSTER, REYWORTH, *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 302 T; *C.* **1924** II, 2582). In 100 g gesättigter wäßriger Lösung von 15° sind 2,78 g Salz enthalten. — Salz der Anthrachinon-sulfonsäure-(1). Nadeln. F: 215,5° (PERKIN, SEWELL, *J. Soc. chem. Ind.* **42**, 30 T; *C.* **1923** I, 1541). — Salz der Anthrachinon-sulfonsäure-(2) $C_8H_{11}N + C_{14}H_8O_5S$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 192—194° (P., S.). Bei 20° lösen sich 14 g in 1000 g Wasser, 58 g in 1000 g 5%iger Salzsäure; 1000 g absol. Alkohol lösen bei 20° 1 g, bei Siedetemperatur 94,5 g. — Salz der Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5) $C_8H_{11}N + C_{14}H_8O_8S_2$. Krystalle (aus Wasser) (P., S.). — Salz der Anthrachinon-disulfonsäure-(1.8). Tafeln (aus Alkohol). F: 278° (P., S.). — Salz der Anthrachinon-disulfonsäure-(2.6). Nadeln (aus Alkohol) (P., S.). — Salz der Anthrachinon-disulfonsäure-(2.7). Nadeln (aus Alkohol) (P., S.). — Salz der Alizarin-sulfonsäure-(3). F: 140—141° (P., S.).

Verbindung $C_{20}H_{20}N_2S_3$. *B.* Neben anderen Produkten beim Einleiten von Acetylen in eine Lösung von Schwefel in Dimethylanilin bei 150—160° (CONSONNO, CRUTO, *G.* **51** I, 179, 182). — Braunes Pulver (aus Benzol + Ligroin). F: 153°. Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Aceton, schwerer in Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin. Schwer löslich in verdünnter, leicht in konzentrierter Salzsäure, unlöslich in Alkalien.

Dimethylanilin-oxyd $C_8H_{11}ON = C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 : O$ (H 156; E I 154). *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Oxydation von Dimethylanilin in 2n-Schwefelsäure an einer Platin-Anode (FICHTER, ROTHENBERGER, *Helv.* **5**, 177). — Wird durch Natriumarsenit in alkal. Lösung zu Dimethylanilin reduziert (GUTMANN, *B.* **55**, 3011; *Fr.* **66**, 227). Liefert bei der Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid in Benzol bei 40° Phenol, Diphenyl, Dimethylanilin und andere Produkte (GILMAN, MCCRACKEN, *Am. Soc.* **51**, 829).

Trimethylphenylammoniumhydroxyd $C_9H_{15}ON = C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ (H 157; E I 155). *B.* Das p-Toluolsulfonat entsteht neben Dimethylanilin beim Kochen von Methylanilin mit p-Toluolsulfonsäuremethylester in Aceton (FÖLDI, *B.* **55**, 1539). Das Pikrat entsteht beim Kochen einer Lösung von 2.4.6-Trinitro-anisol in Dimethylanilin (HERTEL, VAN CLEEF, *B.* **61**, 1546). — Elektrische Leitfähigkeit der freien Base und eines äquimolekularen Gemisches mit dem Bromid in Wasser: NOYES, *Am. Soc.* **47**, 3026. — Das Chlorid gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz (aus Oxyd) in Alkohol bei 20—25° und 2—3 Atm. Cyclohexan und Trimethylamin-hydrochlorid (HIERS, ADAMS, *B.* **59**, 170). Über das Auftreten von Radikalen bei der Elektrolyse einer Lösung des Jodids in flüssigem Ammoniak vgl. SCHLUBACH, MIEDEL, *B.* **56**, 1895. Die freie Base führt Protocatechualdehyd bei 125—130°, Vanillin bei 115—120° in Veratrumaldehyd über (RODIONOW, FEDOROWA, *Ar.* **1928**, 118; R., *Bl.* [4] **45**, 116). Weitere Beispiele für die Anwendung als Methylierungsmittel: R., *Bl.* [4] **39**, 317; **45**, 111. — Pharmakologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 827.

Salze des Trimethylphenylammoniumhydroxyds. Chlorid $C_9H_{14}N \cdot Cl$ (H 158; E I 155). Elektrische Leitfähigkeit in Anilin bei 25°: GOLDSCHMIDT, JOHNSEN, OVERWIEN, *Ph. Ch.* **110**, 256; in p-Toluidin bei 45°: G., Ov., *Ph. Ch.* [A] **143**, 367. Ist gegen Lösungen von Chlor in Salzsäure, Alkohol oder Eisessig beständig (MCCOMBIE, READE, *Soc.* **123**, 148). Gibt mit Brom geringe Mengen des Salzes $C_9H_{14}N \cdot Br + 2\,Br$, mit Jod in Eisessig geringe Mengen des Salzes $C_9H_{14}N \cdot I + 4\,I$ (McC., R.). — $C_9H_{14}N \cdot Cl + ICl$ (H 158). *B.* In fast quantitativer Ausbeute bei der Umsetzung von Trimethylphenylammoniumchlorid mit Jodmonochlorid in Eisessig (McC., R., *Soc.* **123**, 150). Entsteht ferner beim Erwärmen von Trimethylphenylammoniumbromid mit 2 Mol Jodmonochlorid oder mit 1 Mol Jodtrichlorid in Eisessig und bei der Einw. von Chlor auf Trimethylphenylammoniumjodid in Eisessig bei 20—100° (McC., R., *Soc.* **123**, 148, 151). 1 Liter Eisessig löst bei 38° 13,3 g (McC., R.). Geht beim Behandeln mit Chlor teilweise in das folgende Salz über (McC., R.). Ist gegen Brom und Jod beständig (McC., R.). Geschwindigkeit der Abspaltung von Jod bei der Einw. verschiedener Reagenzien und bei der Elektrolyse einer wäßr. Lösung: R., *Soc.* **1929**, 854. Beim Behandeln mit Aceton entsteht Trimethylphenylammoniumchlorid (McC., R.). — $C_9H_{14}N \cdot Cl + ICl_3$. *B.* Durch Einw. von Chlor auf $C_9H_{14}N \cdot Br + IBr$ in Eisessig (McC., R., *Soc.* **123**, 151). Entsteht ferner bei der Umsetzung von Trimethylphenylammoniumchlorid mit Jodtrichlorid (McC., R.) und bei der Einw. von Chlor auf Trimethylphenylammoniumjodid in Eisessig bei 20—100° (McC., R., *Soc.* **123**, 149, 150, 151). Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 144°. Dissoziationsdruck zwischen 38° und 96°: McC., R., *Soc.* **123**, 152. Ist beständig gegen Chlor und Brom. Gibt beim Verreiben mit Wasser oder Behandeln mit konz. Kalilauge geringe Mengen des Salzes $C_9H_{14}N \cdot I + 4\,I$. Liefert beim Behandeln mit Aceton Trimethylphenylammoniumchlorid.

Bromid $C_9H_{14}N \cdot Br$ (H 158; E I 155). F: 214° (MCCOMBIE, READE, *Soc.* **123**, 152). Kryoskopisches Verhalten in p-Toluidin und in Gemischen von p-Toluidin mit 2-Methyl-pyridin und 2-Methyl-5-äthyl-pyridin: GOLDSCHMIDT, OVERWIEN, *Ph. Ch.* [A] **143**, 372. Dissoziationsdruck zwischen 38° und 96°: McC., R. Elektrische Leitfähigkeit in Anilin und in Anilin-Wasser-Gemischen bei 25°: G., JOHNSEN, Ov., *Ph. Ch.* **110**, 256; in p-Toluidin bei 45°: G.,

Ov., *Ph. Ch.* [A] **143**, 367. Einfluß auf die Geschwindigkeit der Umlagerung von p.p'-Diazoaminotoluol in Gegenwart von p-Toluidin und Bromwasserstoffsäure bei 45°: G., Ov., *Ph. Ch.* [A] **143**, 359. Gibt in Eisessig-Lösung in der Wärme mit Chlor das nachfolgende Salz, mit 1 Mol Jodmonochlorid $C_9H_{14}N \cdot Br + ICl$, mit 2 Mol Jodmonochlorid oder mit Jodtrichlorid $C_9H_{14}N \cdot Cl + ICl$, mit Jodmonobromid $C_9H_{14}N \cdot Br + IBr$ (McC., R., *Soc.* **123**, 148, 149, 150). — $C_9H_{14}N \cdot Br + 2\,Cl$. *B.* Durch Einw. von Chlor auf Trimethylphenylammoniumbromid in Eisessig bei 60° oder besser auf das nachfolgende Salz in Eisessig bei 80° (McC., R., *Soc.* **123**, 149). Blaßgelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 111°. 1 Liter Eisessig löst bei 38° 50 g (McC., R., *Soc.* **123**, 151). Dissoziationsdruck zwischen 38° und 89°: McC., R., *Soc.* **123**, 152. Gibt beim Aufbewahren über Kaliumhydroxyd im Vakuum oder beim Behandeln mit Aceton das Chlor ab. Ist gegen Chlor und Brom beständig. Gibt beim Kochen mit Jod in Eisessig $C_9H_{14}N \cdot Cl + ICl$. — $C_9H_{14}N \cdot Br + 2\,Br$ (H 159; E I 155). *B.* Durch Einw. von Brom auf Trimethylphenylammoniumsulfat (McC., R., *Soc.* **123**, 148). 1 Liter Eisessig löst bei 38° 8 g (McC., R., *Soc.* **123**, 151). Dissoziationsdruck zwischen 60° und 96°: McC., R., *Soc.* **123**, 152. — $C_9H_{14}N \cdot Br + ICl$. *B.* Beim Erwärmen von Trimethylphenylammoniumbromid mit 1 Mol Jodmonochlorid in Eisessig (McC., R., *Soc.* **123**, 149). Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 104°. Gibt mit Chlor in Eisessig bei 90° $C_9H_{14}N \cdot Cl + ICl_3$. Reagiert nicht mit Brom. Geht beim Behandeln mit Aceton in Trimethylphenylammoniumbromid über. — $C_9H_{14}N \cdot Br + IBr$. *B.* Durch Erwärmen von Trimethylphenylammoniumjodid mit überschüssigem Brom in Eisessig auf 60° (McC., R., *Soc.* **123**, 149). Entsteht ferner bei der Einw. von Jodmonobromid auf Trimethylphenylammoniumbromid in Eisessig (McC., R.). Orangerote Tafeln (aus Eisessig). F: 120°. 1 Liter Eisessig löst bei 38° 6,6 g (McC., R., *Soc.* **123**, 151). Gibt mit Chlor in Eisessig bei 90° $C_9H_{14}N \cdot Cl + ICl_3$. Wird durch Brom nicht verändert. Geht beim Behandeln mit Aceton in Trimethylphenylammoniumbromid über. — $C_9H_{14}N \cdot Br + 2\,I$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von Trimethylphenylammoniumbromid mit 2 Atomen Jod in Eisessig auf 100° (McC., R., *Soc.* **123**, 150). Orangebraune Tafeln (aus Eisessig). F: 114°. 1 Liter Eisessig löst bei 38° 6,5 g. Dissoziationsdruck zwischen 38° und 155°: McC., R., *Soc.* **123**, 152. Gibt in Eisessig-Lösung mit Chlor $C_9H_{14}N \cdot Cl + ICl_3$, mit Brom $C_9H_{14}N \cdot Br + IBr$. Wird durch Aceton nicht verändert.

Jodid $C_9H_{14}N \cdot I$ (H 159; E I 155). F: 224° (McCombie, Reade, *Soc.* **123**, 152). Kryoskopisches Verhalten in p-Toluidin und in Gemischen von p-Toluidin mit symm. Kollidin: Goldschmidt, Overwien, *Ph. Ch.* [A] **143**, 372. Elektrische Leitfähigkeit in Anilin bei 25°: G., Johnsen, Ov., *Ph. Ch.* **110**, 256; in p-Toluidin bei 45°: G., Ov., *Ph. Ch.* [A] **143**, 367. Dissoziationsdruck zwischen 38° und 96°: McC., R. Gibt in Eisessig-Lösung mit Chlor die Salze $C_9H_{14}N \cdot Cl + ICl$ und $C_9H_{14}N \cdot Cl + ICl_3$, mit Brom das Salz $C_9H_{14}N \cdot Br + IBr$, mit Jodmonochlorid das Salz $C_9H_{14}N \cdot I + 4\,I$ (McC., R., *Soc.* **123**, 148). — $C_9H_{14}N \cdot I + 2\,I$ (H 159). Bei 38° lösen sich 4 g in 1 Liter Eisessig (McC., R., *Soc.* **123**, 151). Dissoziationsdruck zwischen 38° und 155°: McC., R., *Soc.* **123**, 152. Gibt in Eisessig-Lösung mit Chlor bei 45° $C_9H_{14}N \cdot Cl + ICl_3$, mit Brom bei 80° $C_9H_{14}N \cdot Br + IBr$, mit Jod $C_9H_{14}N \cdot I + 4\,I$ (McC., R., *Soc.* **123**, 148). Wird durch Aceton nicht verändert (McC., R., *Soc.* **123**, 145). — $C_9H_{14}N \cdot I + 4\,I$ (H 159). Dissoziationsdruck zwischen 38° und 96°: McC., R., *Soc.* **123**, 152. Gibt mit Chlor in Eisessig bei 100° ein Gemisch von $C_9H_{14}N \cdot Cl + ICl$ und $C_9H_{14}N \cdot Cl + ICl_3$ (McC., R., *Soc.* **123**, 149). Wird durch Aceton nicht verändert (McC., R., *Soc.* **123**, 145).

$C_9H_{14}N \cdot I + HgI_2$. Monoklin prismatisch. F: 135° (Barker, Porter, *Soc.* **117**, 1316). — $(C_9H_{14}N)[CrOCl_4]$. Gelbbraune bis rotbraune Tafeln. Löslich in Nitrobenzol, Acetophenon und Eisessig und in konz. Salzsäure (Olsson, *Ark. Kemi* **9**, Heft 10, S. 12; *C.* **1924** II, 817). Ziemlich beständig an trockener Luft. — $(C_9H_{14}N)_3W_2Cl_9$. Grüngelbe Prismen. 100 cm³ der bei 20° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 0,21 g des Salzes (Collenberg, Sandved, *Z. anorg. Ch.* **130**, 15). — $(C_9H_{14}N)_2MnCl_5$. Grün. Schwer löslich in Alkohol (Ol., *Ark. Kemi* **9**, Heft 10, S. 6; *C.* **1924** II, 816). — $(C_9H_{14}N)_2MnCl_6$. Schwarze Würfel (Ol., *Ark. Kemi* **9**, Heft 10, S. 8; *C.* **1924** II, 817).

Pikrat $C_9H_{14}N \cdot C_6H_2O_7N_3$ (H 159). Gelbe Nadeln. F: 121—122° (Hertel, van Cleef, *B.* **61**, 1546). — Methansulfonat $C_9H_{14}N \cdot O \cdot SO_2 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol + Essigester). F: 192° (Zers.) (Marvel, Scott, Amstutz, *Am. Soc.* **51**, 3640). — Benzolsulfonat $C_9H_{14}N \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. F: 180—181° (Rodionow, *Bl.* [4] **39**, 316). Fast unlöslich in Benzol, schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol. — Salz der 4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1) $C_9H_{14}N \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Br$. Krystalle (aus Alkohol + Essigester). F: 218—220° (M., Sc., A., *Am. Soc.* **51**, 3640). — p-Toluolsulfonat $C_9H_{14}N \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (H 159). Krystalle (aus Alkohol oder Alkohol + Essigester). F: 161° (M., Sc., A., *Am. Soc.* **51**, 3640), 160—161° (R., *Bl.* [4] **39**, 315), 159° (Földi, *B.* **55**, 1539). Hygroskopisch (F.). Sehr leicht löslich in Wasser, Methanol und Alkohol, schwer in Aceton (F.); sehr schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Benzol (R.). — α-Naphthalinsulfonat $C_9H_{14}N \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$. F: 161° (R., *Bl.* [4] **45**, 118). Löslich in Wasser, Äther und Benzol, leicht löslich in Methanol, Äther und Chloroform. — β-Naphthalinsulfonat $C_9H_{14}N \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$. Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 206—208° (R., *Bl.* [4] **45**, 117).

Löslich in Alkohol und heißem Wasser, fast unlöslich in Äther und Benzol. — Salz der Naphthalin-disulfonsäure-(1.5) $(C_9H_{14}N\cdot O\cdot SO_2)_2C_{10}H_6$. Krystalle (aus Alkohol). F: 260° (R., *Bl.* [4] 45, 120). — Salz der p-Anisolsulfonsäure $C_9H_{14}N\cdot O\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Blätter (aus Butylalkohol). F: 158° (FRÈREJACQUE, *A. ch.* [10] 14, 195; vgl. SIMON, FR., *C. r.* 178, 946).
[BÄRMANN]

Äthylanilin $C_8H_{11}N = C_6H_5\cdot NH\cdot C_2H_5$ (H 159; E I 155). *B.* Als Hauptprodukt bei 8-stdg. Erhitzen von Anilinhydrochlorid mit überschüssigem Alkohol auf 150°, besonders in Gegenwart von Kaliumjodid und Zinkchlorid oder Calciumchlorid (JOHNSON, HILL, DONLEAVY, *J. ind. eng. Chem.* 12, 639). Beim Leiten der Dämpfe von Anilin und Alkohol über Aluminiumoxyd bei 350° bis 380° (MAILHE, DE GODON, *C. r.* 172, 1418) oder über Silicagel bei 385° (BROWN, REID, *Am. Soc.* 46, 1838). Beim Erhitzen von Anilin mit Aluminiumäthylat im Rohr auf 350° (LAZIER, ADKINS, *Am. Soc.* 46, 744). Zur Bildung aus Anilin und p-Toluolsulfonsäureäthylester (vgl. H 160, Z. 2—5 v. o.) vgl. a. FINZI, *Ann. Chim. applic.* 15, 47; *C.* 1925 I, 2491. Äthylanilin entsteht in guter Ausbeute beim Behandeln von Anilin mit Acetaldehyd in wäßriger schwefliger Säure und Kochen des Reaktionsgemisches mit Zinkstaub (Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D.R.P. 376013; *C.* 1924 I, 1102; *Frdl.* 14, 398). Durch gleichzeitiges Eintragen von wäßr. Acetaldehyd, Zinkstaub und etwas Kupfersulfat in eine Lösung von Anilin in 20%iger Schwefelsäure oder in eine durch Reduktion von Nitrobenzol mit Zinkstaub und etwas Kupfersulfat in 20%iger Schwefelsäure erhaltene Anilin-Lösung auf dem Wasserbad (LOCKEMANN, D.R.P. 491856; *C.* 1930 II, 982; *Frdl.* 16, 357). Bei der Einw. von Wasserstoff auf Äthylbenzylanilin in Gegenwart von Palladium-Kohle in Alkohol (E. MERCK, D.R.P. 432151; *C.* 1926 II, 1584; *Frdl.* 15, 200).

Trennung von Diäthylanilin kann durch Behandlung mit Phosgen in wäßrig-alkalischer Lösung, wobei Diäthylanilin unverändert bleibt, und Hydrolyse des entstandenen Äthylphenylcarbamidsäurechlorids erfolgen (British Dyestuffs Corp., D.R.P. 468304; *Frdl.* 16, 354).

Physikalische Eigenschaften. Kp_{760}: 204,72° (NELSON, WALES, *Am. Soc.* 47, 870), 206,0° (LECAT, *R.* 47, 17); Kp: 206,6° (WALDEN, ULICH, WERNER, *Ph. Ch.* 116, 269); Kp_{18}: 97,5—98° (MEISENHEIMER, Mitarb., *B.* 57, 1751). Dampfdruck zwischen 50,0° (2,4 mm) und 206,70° (795,8 mm): N., WALES. D_4^t zwischen 0° (0,9782) und 100° (0,8948): BINGHAM, VAN KLOOSTER, KLEINSPEHN, *J. phys. Chem.* 24, 4. Viscosität zwischen 0,27° (0,04118) und 100° (0,006043 g/cm sec): B., VAN K., KL., *J. phys. Chem.* 24, 12. Parachor: MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* 1929, 2128. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1220,2 kcal/Mol (aus den Messungen von LEMOULT, *C. r.* 138, 1038; *A. ch.* [8] 10, 416 neu berechnet) (SWIETOSLAWSKI, POPOW, *J. Chim. phys.* 22, 397).

Ultrarot-Absorptionsspektrum von flüssigem Äthylanilin bei 1—12 μ: BELL, *Am. Soc.* 47, 2202; bis 2,8 μ: ELLIS, *Am. Soc.* 49, 351. Lichtreflexion an Äthylanilin-Oberflächen: BHATNAGAR, SHRIVASTAVA, MITRA, *J. indian chem. Soc.* 5, 338; *C.* 1928 II, 1745. Lumineszenzspektrum des Dampfes unter dem Einfluß von Tesla-Entladungen: MCVICKER, MARSH, STEWART, *Soc.* 1926, 18; bei Ultraviolett-Bestrahlung: NUNAN, MARSH, *Soc.* 125, 2125. Dielektr.-Konst. bei 20°: 5,76 (λ = 4,5 m) (WALDEN, ULICH, WERNER, *Ph. Ch.* 116, 264, 269; U., *Z. El. Ch.* 31, 413). Magnetische Susceptibilität: BHATNAGAR, DHAWAN, *Phil. Mag.* [7] 5 [1928], 542; BH., MATHUR, *Phil. Mag.* [7] 6 [1928], 221; BH., LUTHER, *J. indian chem. Soc.* 6, 304; *C.* 1929 II, 1270.

Obere kritische Lösungstemperatur im System mit Glycerin: 273° (PARVATIKER, MCEWEN, *Soc.* 125, 1485). Verteilung zwischen Wasser und Xylol bei 25°: SMITH, *J. phys. Chem.* 25, 226. Äthylanilin gibt mit Guajacol ein bei ca. 204,9° siedendes Azeotropes (LECAT, *R.* 47, 17). Dichte von Gemischen mit Diäthylanilin: H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 131. Viscosität von Gemischen mit Allylsenföl s. S. 91. Dielektr.-Konst. von Gemischen mit Tetrapropylammoniumjodid: WALDEN, ULICH, WERNER, *Ph. Ch.* 116, 269; U., *Z. El. Ch.* 31, 413. Depolarisierende Wirkung bei der Elektrolyse in saurer Lösung an Platinanoden: MARIE, LEJEUNE, *J. Chim. phys.* 26, 248. Elektrische Leitfähigkeit von Gemischen mit Allylsenföl s. S. 91. Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b bei ca. 20°: $1,0\times10^{-9}$ (potentiometrisch und colorimetrisch bestimmt) (PRING, *Trans. Faraday Soc.* 19, 716; *C.* 1924 II, 1776); bei 25°: $1,05\cdot10^{-9}$ (potentiometrisch bestimmt) (BOURGEAUD, DONDELINGER, *C. r.* 179, 1160; *Bl.* [4] 37, 282; COURTOT, D., *A. ch.* [10] 4, 311). Potentiometrische Titration mit Überchlorsäure in Eisessig: HALL, WERNER, *Am. Soc.* 50, 2378.

Chemisches Verhalten. Entzündungstemperatur in Luft: 479° (MASSON, HAMILTON, *Ind. eng. Chem.* 19, 1337; 20, 814). Beim Erhitzen des Hydrochlorids auf 200—220° entstehen Anilin, etwas Diäthylanilin und andere Produkte (HICKINBOTTOM, *Soc.* 1927, 66). Äthylanilin gibt beim Erhitzen auf Temperaturen zwischen 210° und 270° in Gegenwart von Kobalt(II)-chlorid, Zinkchlorid, Kupferphosphat oder Silbersulfat 4-Amino-1-äthyl-benzol (H., *Soc.* 1927,

65, 67). Zur Geschwindigkeit der Bromierung vgl. FRANCIS, *Am. Soc.* 48, 1633. Gibt bei längerer Einw. von Natriumammonium im Autoklaven bei Zimmertemperatur Äthylanilinnatrium (PICON, *C. r.* **175**, 1215; *Bl.* [4] **33**, 91). Liefert beim Behandeln mit Quecksilber(II)-acetat in Methanol [4-Äthylamino-phenyl]-quecksilberacetat (Syst. Nr. 2355) (ALBERT, SCHNEIDER, *A.* **465**, 272). Geschwindigkeit der Reaktion mit Benzylchlorid (vgl. H 161) in Alkohol bei 40°: PEACOCK, *Soc.* **125**, 1979. Beim Erhitzen mit Bromacetal im Rohr auf 250—260° erhielt RÄTH (*B.* **57**, 718) 1-Äthyl-indol und wenig 1-Äthyl-3-äthoxy-indolin (?); vgl. dagegen KÖNIG, BUCHHEIM, *B.* **58**, 2870. Änderung der Viscosität bei der Reaktion mit Allylsenföl: TRIFONOW, SSAMARINA, *Izv. biol. Inst. Perm. Univ.* **6**, 291; *C.* **1929** II, 1284; Änderung der elektrischen Leitfähigkeit: TR., TSCHERBOW, *Izv. biol. Inst. Perm. Univ.* **6**, 247; *C.* **1929** I, 247; WOSKRESSENSKAJA, *Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.* **4**, 160; *C.* **1929** I, 2956.

Salze des Äthylanilins. Hydrofluorid $C_8H_{11}N + 4\,HF$. Krystalle (aus wäßr. Fluorwasserstoffsäure). F: 170—171° (korr.) (BERLINER, HANN, *J. phys. Chem.* **32**, 1144). — Hydrochlorid $C_8H_{11}N + HCl$ (H 162; E I 156). F: 178,5° (korr.) (SUGDEN, WILKINS, *Soc.* **1929**, 1296). Zersetzt sich oberhalb 200° (S., W.). $D_4^{182,5}$: 1,0085; D_4^{203}: 0,9984 (S., W.). Oberflächenspannung bei 173,5°: 35,82, bei 180,5°: 35,41, bei 188,5°: 34,50 dyn/cm (S., W.). Parachor: S., W.; MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* **1929**, 2132. Potentiometrische Bestimmung des Hydrolysegrades: BOURGEAUD, DONDELINGER, *C. r.* **179**, 1160; *Bl.* [4] **37**, 282; COURTOT, D., *A. ch.* [10] **4**, 311. — Äthylanilinnatrium $Na\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch längere Einw. von Natriumammonium auf Äthylanilin im Autoklaven bei Zimmertemperatur (PICON, *C. r.* **175**, 1215; *Bl.* [4] **33**, 91). Blaßgelbe Masse. Wird durch Wasser zersetzt. Bei der Umsetzung mit Äthylbromid in Äther bei —40° bis —80° entsteht Diäthylanilin. — $3\,C_8H_{11}N + 3\,HCl + BiCl_3$. Rhombische Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Salzsäure (GUTBIER, MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* **128**, 150). Wird durch Wasser rasch zersetzt.

Pikrat (H 162). F: 137,5—138° (MEISENHEIMER, Mitarb., *B.* **57**, 1750 Anm.). — Dichloracetat. Elektrische Leitfähigkeit in absol. Alkohol und Methanol bei 25°: GOLDSCHMIDT, MATHIESEN, *Ph. Ch.* **119**, 441, 455. — α.α.β-Trichlor-butyrat. Elektrische Leitfähigkeit in absol. Alkohol bei 25°: G., MA., *Ph. Ch.* **119**, 441. — Salicylat. Elektrische Leitfähigkeit in absol. Methanol bei 25°: G., MA., *Ph. Ch.* **119**, 455. — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonate: $C_8H_{11}N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Prismen oder Tafeln (aus Essigester). F: 146,5—148°; $[M]_D$: +274° (MEISENHEIMER, Mitarb., *B.* **57**, 1751). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, löslich in Essigester, fast unlöslich in Äther. Zersetzt sich beim Aufbewahren in Substanz oder in alkoh. Lösung. — $C_8H_{11}N + C_{10}H_{15}O_4BrS + H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Schmilzt beim Eintauchen in ein auf 80° erwärmtes Bad (MEI., Mitarb.). $[M]_D$: +272°. — Über ein Iso-α-brom-[d-campher]-π-sulfonat(?) (F: 195—196°; $[M]_D$: 218°) vgl. MEI., Mitarb.

[β-Chlor-äthyl]-anilin $C_8H_{10}NCl = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$ (H 162). *B.* Beim Kochen von p-Toluolsulfonyl-[β-chlor-äthyl]-anilin mit Eisessig und Salzsäure (CLEMO, PERKIN, *Soc.* **125**, 1809). — Öl. — Geht beim Aufbewahren oder Erwärmen rasch in ein chlorfreies festes Produkt über.

Methyläthylanilin $C_9H_{13}N = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot C_2H_5$ (H 162; E I 156). *Darst.* Durch mehrstündiges Kochen von Methylanilin mit einem geringen Überschuß an Äthylbromid (MEISENHEIMER, *A.* **428**, 255). — Kp: 203—205° (NOVELLI, *C.* **1928** I, 1410). Ultrarot-Absorptionsspektrum zwischen 1 und 12 μ: BELL, *Am. Soc.* **47**, 2203; bis 2,4 μ: ELLIS, *Am. Soc.* **49**, 352. — Geschwindigkeit der Reaktionen mit 3- und mit 4-Nitro-benzylchlorid in Methanol bei 35° und 45°: PEACOCK, *J. phys. Chem.* **31**, 535.

Methyl-[β-chlor-äthyl]-anilin $C_9H_{12}NCl = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$ (E I 156). *B.* Als Hauptprodukt bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Methylanilin und Umsetzung des Reaktionsprodukts mit p-Toluolsulfonsäure-[β-chlor-äthylester] (GILMAN, HECK, *B.* **62**, 1381). Durch Behandlung von Methyl-[β-oxy-äthyl]-anilin mit Thionylchlorid (I. G. Farbenind., D.R.P. 488945; *Frdl.* **16**, 2697). In geringer Menge neben anderen Produkten beim Erhitzen von p-Toluolsulfonsäure-[β-chlor-äthylester] mit Methylanilin und Natriumcarbonat (CLEMO, PERKIN, *Soc.* **121**, 648). — Kp_{10}: 124° (CL., P.).

Dimethyl-äthyl-phenyl-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{17}ON = C_6H_5\cdot N(CH_3)_2(C_2H_5)\cdot OH$ (H 163; E I 157). *B.* Das p-Toluolsulfonat entsteht beim Erhitzen von Dimethylanilin mit p-Toluolsulfonsäure-äthylester auf 120° (RODIONOW, *Bl.* [4] **39**, 317). Lösungen der freien Base erhält man durch Umsetzung des p-Toluolsulfonats oder des nicht näher beschriebenen β-Naphthalinsulfonats mit Natriumäthylat-Lösung (R., *Bl.* [4] **39**, 318; **45**, 119). — Die freie Base führt Phenol in Phenetol, Morphin in Kodein und Dionin über (R.). Einw. des Jodids (bzw. von Dimethylanilin + Äthyljodid) auf Magnesium: TSCHELINZEW, *B.* **37** [1904], 2084; STADNIKOW, *J. pr.* [2] 88 [1913], 19; ST., WEIZMANN, *J. pr.* [2] **112**, 178. — Perchlorat. Nadeln. Schmilzt unscharf bei ca. 200° (ISMAILSKI, Ж. **52**, 348; *Chem. Abstr.* **18** [1924], 1436). — $C_{10}H_{16}N\cdot I + HgI_2$. Monoklin. F: 95° (BARKER, PORTER, *Soc.* **117**, 1316). — $(C_{10}H_{16}N)[CrOCl_4]$. Gelbe bis rotbraune Tafeln. An trockener Luft beständig (OLSSON, *Ark. Kemi* **9**,

Heft 10, S. 12; *C.* **1924** II, 817). Unzersetzt löslich in Nitrobenzol, Acetophenon, Eisessig und konz. Salzsäure. — $(C_{10}H_{16}N)_2MnCl_5$. Grün. Schwer löslich in Alkohol (O., *Ark. Kemi* **9**, Heft 10, S. 5). — $(C_{10}H_{16}N)_2MnCl_6$. Schwarze Würfel (O., *Ark. Kemi* **9**, Heft 10, S. 8). — p-Toluolsulfonat $C_{10}H_{16}N\cdot O\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 48—49° (RODIONOW, *Bl.* [4] **39**, 317). Fast unlöslich in Äther und Benzol, leicht löslich in Alkohol und Methanol.

Diäthylanilin $C_{10}H_{15}N = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)_2$ (H 164; E I 158). *B.* Entsteht als Hauptprodukt bei 8-stdg. Erhitzen von Anilinhydrochlorid mit überschüssigem Alkohol auf 175—180° in Gegenwart von Kupfer(II)-chlorid, Natriumbromid und Calciumchlorid (JOHNSON, HILL, DONLEAVY, *J. ind. eng. Chem.* **12**, 641). Bei wiederholtem Überleiten von Anilin und Alkohol über Aluminiumoxyd bei 350—380° (MAILHE, DE GODON, *C. r.* **172**, 1418). Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Chlorsulfonsäureäthylester auf Anilin in Gegenwart von Calciumhydroxyd oder Calciumcarbonat bei 0° (TRAUBE, *Z. ang. Ch.* **38**, 442). Beim Behandeln von Äthylanilin mit Acetaldehyd in wäßriger schwefliger Säure und Kochen des Reaktionsprodukts mit Zinkstaub (Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D.R.P. 376013; *C.* **1924** I, 1102; *Frdl.* **14**, 398). Durch gleichzeitiges Eintragen von wäßr. Acetaldehyd, Zinkstaub und etwas Kupfersulfat in eine Lösung von Äthylanilin in 20%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (LOCKEMANN, D.R.P. 503113; *C.* **1930** II, 3850; *Frdl.* **16**, 358) oder in eine durch Reduktion von Nitrosobenzol mit Zinkstaub und Kupfersulfat in 20%iger Schwefelsäure erhaltene Lösung unter Erwärmen (L., D.R.P. 491856; *C.* **1930** II, 982; *Frdl.* **16**, 358). Beträchtliche Mengen Diäthylanilin entstehen beim Leiten der Dämpfe von Benzylidenanilin und Alkohol über Thoriumoxyd bei 400° (MAILHE, *Bl.* [4] **35**, 380).

Zur Darstellung durch Erhitzen von Anilinhydrochlorid mit Alkohol (H 164) vgl. a. H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 129. — Trennung von Äthylanilin s. S. 90.

Physikalische Eigenschaften. Ist dimorph; Erstarrungspunkt der stabilen Form: —21,3°; der instabilen Form: —34,4° (TIMMERMANS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **30**, 70; *C.* **1921** III, 289). Kp_{760}: 217,05° (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **45** I [1926], 287; *R.* **47**, 14), 216,27° (NELSON, WALES, *Am. Soc.* **47**, 870); Kp_{60}: 129° (T.). Dampfdruck zwischen 50,0° (1,6 mm) und 218,40° (799,2 mm): NELSON, WALES. D_4^t zwischen 5° (0,9496) und 98° (0,8710): BINGHAM, VAN KLOOSTER, KLEINSPEHN, *J. phys. Chem.* **24**, 3; $D_4^{12,3}$: 0,9407; $D_4^{16,7}$: 0,9372 (KROLLPFEIFFER, *A.* **430**, 202, 204). Viscosität zwischen 0,5° (0,03847) und 98° (0,006302 g/cm sec): BI., VAN K., KL., *J. phys. Chem.* **24**, 10; Viscosität bei 30° und 75° bei Drucken bis zu 12000 kg/cm²: BRIDGMAN, *Pr. nation. Acad. USA.* **11**, 604; *Pr. am. Acad. Arts Sci.* **61**, 81; *C.* **1926** I, 1919; II, 1923.

$n_\alpha^{12,3}$: 1,5404; $n_D^{12,3}$: 1,5462; $n_\beta^{12,3}$: 1,5625; $n_\gamma^{12,3}$: 1,5775; $n_\alpha^{16,7}$: 1,5380; $n_D^{16,7}$: 1,5439; $n_\beta^{16,7}$: 1,5601; $n_\gamma^{16,7}$: 1,5750 (KROLLPFEIFFER, *A.* **430**, 202, 204). Ultrarot-Absorptionsspektrum bei 1—12 μ: BELL, *Am. Soc.* **47**, 2203; bis 2,8 μ: ELLIS, *Am. Soc.* **49**, 351. Lichtreflexion an Diäthylanilin-Oberflächen: BHATNAGAR, SHRIVASTAVA, MITRA, *J. indian chem. Soc.* **5**, 338; *C.* **1928** II, 1745. Luminescenzspektrum des Dampfes unter dem Einfluß von Tesla-Entladungen (vgl. a. H 164): MCVICKER, MARSH, STEWART, *Am. Soc.* **46**, 1355; *Soc.* **1926**, 18; bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* **42**, 2002; bei Ultraviolett-Bestrahlung: NUNAN, MARSH, *Soc.* **125**, 2125.

Die obere kritische Lösungstemperatur im System mit Glycerin liegt oberhalb 300° (PARVATIKER, MCEWEN, *Soc.* **125**, 1485). Thermische Analyse des binären Systems mit N-Allyl-N'-phenyl-thioharnstoff: SCHISCHOKIN, *Z. anorg. Ch.* **181**, 144. Diäthylanilin enthaltende binäre Azeotrope s. in der untenstehenden Tabelle. Dichte von Gemischen mit Äthylanilin: H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 131. Viscosität von Gemischen mit Allylsenföl: TRIFONOW, SSAMARINA, *Izv. biol. Inst. Perm. Univ.*

Diäthylanilin enthaltende binäre Azeotrope.

Komponente	Kp_{760} °	Gew.-% Diäthylanilin	Komponente	Kp_{760} °	Gew.-% Diäthylanilin
Nitrobenzol[1]	210,72	3	β-Phenäthylalkohol[2] .	213,95	58
2-Nitro-toluol[4]	216,85	88	Glykol[1]	183,4	ca. 67
l-Menthol[3]	214,5	ca. 40	Acetamid[2]	198,05	76
l-α-Terpineol[2].	215,5	ca. 53	Propionamid[2]	203,15	
Benzylalkohol[3]	204,1	33			

[1]) LECAT, *R.* **47**, 14, 17. — [2]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **45** I [1926], 287, 289. — [3]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **47** I [1927], 25, 154. — [4]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I [1928], 16.

6, 291; *C.* **1929** II, 1284. Dichten und Brechungsindices von Gemischen mit Naphthalin und mit 1.4-Dichlor-naphthalin: KROLLPFEIFFER, *A.* **430**, 202, 204. Depolarisierende Wirkung bei der Elektrolyse in saurer Lösung an Platinanoden: MARIE, LEJEUNE, *J. Chim. phys.* **26**, 248. Elektrische Leitfähigkeit von Gemischen mit Allylsenföl: WOSKRESSENSKAJA, *Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.* **4**, 160; *C.* **1929** I, 2956. Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b bei ca. 20°: $4{,}5\times10^{-8}$ (potentiometrisch und colorimetrisch bestimmt) (PRING, *Trans. Faraday Soc.* **19**, 716; *C.* **1924** II, 1776); bei 25°: $2{,}7\times10^{-8}$ (potentiometrisch bestimmt) (BOURGEAUD, DONDELINGER, *C. r.* **179**, 1160; *Bl.* [4] **37**, 282; COURTOT, D., *A. ch.* [10] **4**, 311), $2{,}7\times10^{-8}$ (aus Leitfähigkeitsmessungen berechnet) (LEY, GRAU, *B.* **58**, 1773). Potentiometrische Titration mit Salzsäure, Schwefelsäure und Überchlorsäure in Eisessig: HALL, WERNER, *Am. Soc.* **50**, 2370. Relative Wasserstoffionen-Aktivität von Eisessig-Lösungen verschiedener Konzentration: H., W., *Am. Soc.* **50**, 2383. Elektroendosmose: STRICKLER, MATHEWS, *Am. Soc.* **44**, 1652.

Chemisches Verhalten. Diäthylanilin liefert bei der elektrolytischen Oxydation in verd. Schwefelsäure an einer Bleidioxyd-Anode N.N.N'.N'-Tetraäthyl-benzidin (FICHTER, ROTHENBERGER, *Helv.* **5**, 169). Zur Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung vgl. FRANCIS, HILL, JOHNSTON, *Am. Soc.* **47**, 2229; FR., *Am. Soc.* **48**, 1633. Beim Erhitzen von 4 Mol Diäthylanilin mit 1 Mol Phosphoroxychlorid auf 145—150° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit 10%iger Sodalösung erhält man Bis-[4-diäthylamino-phenyl]-phosphinsäure (Syst. Nr. 2284) (BOURNEUF, *Bl.* [4] **33**, 1817). Gibt beim Erwärmen mit Tetranitromethan und Pyridin in Alkohol Äthyl-phenyl-nitrosamin und Äthyl-[4-nitro-phenyl]-nitrosamin (SCHMIDT, FISCHER, *B.* **53**, 1539). Liefert bei längerem Erhitzen mit Benzylchlorid und etwas Jod auf 150° Äthylbenzylanilin (DESAI, *J. indian Inst. Sci.* **7**, 247; *C.* **1925** I, 1298). Überführung in einen blaustichig grün färbenden Triphenylmethanfarbstoff durch Kondensation mit 2.3.4.5-Tetrachlorbenzaldehyd und folgende Oxydation: I. G. Farbenind., D.R.P. 432427; *C.* **1926** II, 2355; *Frdl.* **15**, 442. Diäthylanilin gibt mit Kaliumeisen(III)-cyanid in Gegenwart von Zinksalzen gelbrote bis braunrote Färbungen oder Niederschläge; die Reaktion eignet sich zum Nachweis von geringen Mengen Zink (EEGRIWE, *Fr.* **74**, 228; vgl. F. J. WELCHER, Organic analytical reagents, Bd. II [New York 1947], S. 347). Farbreaktionen mit Polynitroverbindungen in Chloroform oder Alkohol: LEY, GRAU, *Ph. Ch.* **100**, 274, 275. Reinheitsprüfung: E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 150.

Salze und additionelle Verbindungen des Diäthylanilins. Hydrochlorid (vgl. H 165; E I 158). Potentiometrische Bestimmung des Hydrolysegrades: BOURGEAUD, DONDELINGER, *C. r.* **179**, 1160; *Bl.* [4] **37**, 282; COURTOT, D., *A. ch.* [10] **4**, 311. — $2\,C_{10}H_{15}N + 2\,HCl + BiCl_3$ (H 166). Rhombisch. Löslich in Salzsäure (GUTBIER, MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* **128**, 143). Wird durch Wasser zersetzt. — $C_{10}H_{15}N + H_2MoO_4 + MoO_3$. Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Anilin, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln; schwer löslich in Wasser (KRAUSE, KRAUSKOPF, *Am. Soc.* **47**, 1691). Wird durch Alkalilauge zersetzt. — Pikrat (E I 159). F: 138° bis 138,5° (MEISENHEIMER, Mitarb., *B.* **57**, 1750 Anm.). Ziemlich schwer löslich. — Acetat. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: LEY, GRAU, *B.* **58**, 1774. — 3.5-Dinitro-benzoat $C_{10}H_{15}N + C_7H_4O_6N_2$. Hellgelbe Krystalle. F: 93° (L., G., *Ph. Ch.* **100**, 272). Ziemlich schwer löslich in Wasser. Die wäßr. Lösung ist farblos; Lösungen in indifferenten Lösungsmitteln sind hellgelb bis orangegelb. Ultraviolett-Absorptionsspektrum der verdünnten Lösungen in Wasser und Alkohol: L., G. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser: L., G. — Salz des 4.6-Dinitro-resorcin-mono-p-toluolsulfonats $C_{10}H_{15}N + C_{13}H_{10}O_8N_2S$. Gelbe Tafeln (aus Methanol). F: 109—110° (unter Rotfärbung) (BORSCHE, FESKE, *B.* **61**, 701). — Salz des p-Toluolsulfonsäure-[2.4.6-trinitro-3-oxy-phenylesters] $C_{10}H_{15}N + C_{13}H_9O_{10}N_3S$ (H 165—166). Zur Konstitution vgl. B., F., *B.* **61**, 696 Anm. 11. — Salz der β-Naphthalinsulfonsäure. Nadeln (aus Wasser). F: 219° (korr.) (FORSTER, KEYWORTH, *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 302 T). Bei 15° enthalten 100 g gesättigte wäßrige Lösung 0,82 g. — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat $C_{10}H_{15}N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Prismen oder Nadeln. F: 222—223° (MEISENHEIMER, Mitarb., *B.* **57**, 1750). $[M]_D$: +272°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in anderen organischen Lösungsmitteln. — Salz der Anthrachinon-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_{15}N + C_{14}H_8O_5S$. F: 174—175° (PERKIN, SEWELL, *J. Soc. chem. Ind.* **42**, 30 T).

Methyl-diäthyl-phenyl-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{19}ON = C_6H_5\cdot N(CH_3)(C_2H_5)_2\cdot OH$ (H 166). — $C_{11}H_{18}N\cdot I + HgI_2$. Monoklin. F: 96° (BARKER, PORTER, *Soc.* **117**, 1317). — $(C_{11}H_{18}N)[CrOCl_4]$. Gelbe bis rotbraune Tafeln. Unzersetzt löslich in Nitrobenzol, Acetophenon, konz. Salzsäure und konz. Essigsäure (OLSSON, *Ark. Kemi* **9**, Heft 10, S. 11; *C.* **1924** II, 817). An trockener Luft beständig. — $(C_{11}H_{18}N)_2[MnCl_5]$. Grün. Schwer löslich in Alkohol (O., *Ark. Kemi* **9**, Heft 10, S. 6). — $(C_{11}H_{18}N)_2[MnCl_6]$. Schwarze Würfel (O., *Ark. Kemi* **9**, Heft 10, S. 8).

Triäthyl-phenyl-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{21}ON = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)_3\cdot OH$ (H 166). Das Jodid liefert bei der Elektrolyse in flüssigem Ammoniak Diäthylanilin (SCHLUBACH, *B.* **53**, 1693). — $2\,C_{12}H_{20}N\cdot I + HgI_2$. Rhombisch. F: 144° (BARKER, PORTER, *Soc.* **117**, 1318). — $C_{12}H_{20}N\cdot I + HgI_2$. Monoklin. F: 98° (B., P.). — $(C_{12}H_{20}N)[CrOCl_4]$. Gelbe bis rotbraune Tafeln. An trockener Luft beständig. Unzersetzt löslich in Nitrobenzol, Acetophenon,

konz. Salzsäure und konz. Essigsäure (OLSSON, *Ark. Kemi* **9**, Heft 10, S. 12; *C.* **1924** II, 817). — $(C_{12}H_{20}N)_2[MnCl_5]$. Grün. Schwer löslich in Alkohol (O., *Ark. Kemi* **9**, Heft 10, S. 5).

Propylanilin $C_9H_{13}N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ (H 166; E I 159). *B.* Beim Leiten von Anilin und Propylalkohol über Silicagel bei 385° (BROWN, REID, *Am. Soc.* **46**, 1838). — Ultrarot-Absorptionsspektrum: BELL, *Am. Soc.* **47**, 2204; BONINO, *Atti Soc. ligustica Scienze Lettere* **5** [1926], 287, 289; *C.* **1929** II, 1507; ELLIS, *Am. Soc.* **49**, 352.

Methylpropylanilin $C_{10}H_{15}N = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ (H 167; E I 159). Kp_{20}: 107° bis 110° (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* **449**, 196). — Empfindlichkeit einiger Farbreaktionen: v. BRAUN, SEEMANN, *B.* **56**, 2164. — Pikrat $C_{10}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 109° (M., Mitarb.).

Methylpropylanilinoxyd $C_{10}H_{15}ON = C_6H_5\cdot N(:O)(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$.

a) Inaktive Form. *B.* Durch Einw. von Benzopersäure auf Methylpropylanilin in Benzol unter Kühlung (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* **449**, 197). — Wurde nur in Lösungen und in Form von Salzen erhalten. Die Lösung in Alkohol + Äther ist rot. — Läßt sich durch d-Weinsäure und durch α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure in optisch-aktive Komponenten spalten. — Hydrochlorid. Stark hygroskopischer, gelber bis roter Sirup, aus dem sich vereinzelt Krystalle abscheiden. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Essigester. — Pikrat $C_{10}H_{15}ON + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 104—105°.

b) Rechtsdrehende Form. *B.* Man erhält das α-brom-[d-campher]-π-sulfonsaure Salz bei der Einw. von α-brom-[d-campher]-π-sulfonsaurem Silber auf das Hydrochlorid der inaktiven Form, das saure d-Tartrat beim Behandeln einer alkoholisch-ätherischen Lösung der inaktiven Form mit d-Weinsäure (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* **449**, 197, 198). — Hydrochlorid. Sehr leicht löslich. — Pikrat $C_{10}H_{15}ON + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 99—102°. $[\alpha]_D$: + 6,6° (Alkohol; c = 2). — Saures d-Tartrat $C_{10}H_{15}ON + C_4H_6O_6$. Blättchen (aus Alkohol). F: 137—142°. $[\alpha]_D$: + 25,1° (Wasser; c = 1,5). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Essigester. — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat $C_{10}H_{15}ON + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Krystalle von wechselndem Wassergehalt (aus Wasser). F: 160—161°. $[\alpha]_D$: + 66,8° (Wasser; c = 2,4).

Dimethyl-propyl-phenyl-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{19}ON = C_6H_5\cdot N(CH_3)_2(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot OH$. — $C_{11}H_{18}N\cdot I + HgI_2$. Monoklin. F: 88° (BARKER, PORTER, *Soc.* **117**, 1317).

Äthylpropylanilin $C_{11}H_{17}N = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ (H 167; E I 159). Kp_{14}: 107° bis 108° (MEISENHEIMER, Mitarb., *B.* **57**, 1751). — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat $C_{11}H_{17}N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Nadeln (aus Essigester). F: 137—138°. $[M]_D$: + 274°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Wasser und Benzol, schwer in Essigester, fast unlöslich in Äther.

Äthyl-[γ-chlor-propyl]-anilin $C_{11}H_{16}NCl = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Neben N.N'-Diäthyl-N.N'-diphenyl-trimethylendiamin durch Erwärmen von 2 Mol technischem (Diäthylanilin enthaltendem) Äthylanilin mit 3 Mol Trimethylenbromid und längere Behandlung des Reaktionsprodukts mit Salzsäure auf dem Wasserbad (WOLFF, *B.* **58**, 405). — Hellgelbes Öl. Kp_{13}: 146—150°. — Geht bei 10-stdg. Erwärmen mit rauchender Bromwasserstoffsäure und nachfolgendem Destillieren unter vermindertem Druck in 1-Phenyl-2-methyl-pyrrolidin (Syst. Nr. 3039) über.

Äthylpropylanilinoxyd $C_{11}H_{17}ON = C_6H_5\cdot N(:O)(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$.

a) Inaktive Form. *B.* Durch Einw. von Benzopersäure auf Äthylpropylanilin in Benzol unter Kühlung (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* **449**, 199). — Läßt sich durch α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure in optisch-aktive Komponenten spalten. Über Spaltung durch Weinsäure vgl. M., Mitarb., *A.* **449**, 201. — Hydrochlorid $C_{11}H_{17}ON + HCl$. Hygroskopische Krystalle. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Essigester. — Pikrat $C_{11}H_{17}ON + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 144—145°. Färbt sich an der Luft braun. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, sehr schwer in Wasser. — Salz der Traubensäure $2\,C_{11}H_{17}ON + C_4H_6O_6$. Krystalle (aus Alkohol). F: 134°.

b) Rechtsdrehende Form. *B.* Man erhält das α-brom-[d-campher]-π-sulfonsaure Salz bei der Einw. von α-brom-[d-campher]-π-sulfonsaurem Silber auf das Hydrochlorid der inaktiven Form (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* **449**, 200). — Hydrochlorid $C_{11}H_{17}ON + HCl$. Hygroskopische Krystalle. $[\alpha]_D$: + 5° (Wasser; c = 1). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Essigester. — Pikrat $C_{11}H_{17}ON + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 142—144°. $[\alpha]_D$: + 1,3° (Wasser; c = 1). — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat $C_{11}H_{17}ON + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Prismen (aus Alkohol). F: 166—167°. $[\alpha]_D$: +58,1° (Wasser; c = 2,4). Ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und Essigester.

Methyl-äthyl-propyl-phenyl-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{21}ON = C_6H_5\cdot N(CH_3)(C_2H_5)(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot OH$ (H 167; E I 159). — $(C_{12}H_{20}N)[CrOCl_4]$. Gelbe bis rotbraune Tafeln. Unzersetzt löslich in Nitrobenzol, Acetophenon, Eisessig und konz. Salzsäure (OLSSON, *Ark. Kemi* **9**, Heft 10, S. 11; *C.* **1924** II, 817). An trockener Luft beständig. — $(C_{12}H_{20}N)_2[MnCl_5]$. Grün. Schwer löslich in Alkohol (O., *Ark. Kemi* **9**, Heft 10, S. 6).

Diäthyl-propyl-phenyl-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{23}ON = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)_2(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot OH$. — $C_{13}H_{22}N \cdot I + HgI_2$. Monoklin. F: 93° (BARKER, PORTER, *Soc.* **117**, 1319).

Dipropylanilin $C_{12}H_{19}N = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 167; E I 159). *B.* Neben überwiegenden Mengen Propylanilin beim Leiten von Anilin und Propylalkohol über Silicagel bei 385° (BROWN, REID, *Am. Soc.* **46**, 1838). — Ultrarot-Absorptionsspektrum: BELL, *Am. Soc.* **47**, 2204; BONINO, *Atti Soc. ligustica Scienze Lettere* **5** [1926], 287; *C.* **1929** II, 1507; ELLIS, *Am. Soc.* **49**, 352.

Isopropylanilin $C_9H_{13}N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CH_3)_2$ (H 167). *B.* Durch Umsetzung von Anilin mit Aceton und schwefliger Säure in Wasser und Kochen des Reaktionsproduktes mit Zinkstaub (Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D.R.P. 376013; *C.* **1924** I, 1102; *Frdl.* **14**, 398).

Butylanilin $C_{10}H_{15}N = C_6H_5 \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$ (H 168; E I 160). *B.* und *Darst.* Beim Erhitzen von Anilin mit Butylbromid unter Druck (RADCLIFFE, GRINDLEY, *J. Soc. Dyers Col.* **40**, 290; *C.* **1924** II, 2329). Durch 6-stdg. Erhitzen von Anilin mit Butylalkohol und Zinkchlorid auf 180—200° (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **117**, 125). Zur Darstellung durch Erhitzen von Anilinhydrochlorid mit Butylalkohol (E I 160) vgl. REILLY, DRUMM, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 84 T; *C.* **1927** II, 556. Beim Leiten von Anilin und Butylalkohol über Silicagel bei ca. 400° (BROWN, REID, *Am. Soc.* **46**, 1838). Beim Erhitzen von Anilin mit Aluminiumbutylat im Rohr auf 350° (LAZIER, ADKINS, *Am. Soc.* **46**, 744). Durch Umsetzung von Formanilid mit Butylbromid und alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad und Kochen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure (v. BRAUN, MURJAHN, *B.* **59**, 1204).

Kp_{21}: 146—149° (REILLY, DRUMM, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 84 T; *C.* **1927** II, 556); Kp_{12}: 119—120° (v. BRAUN, MURJAHN, *B.* **59**, 1204). Ultrarot-Absorptionsspektrum: BELL, *Am. Soc.* **47**, 2205; BONINO, *Atti Soc. ligustica Scienze Lettere* **5** [1926], 287, 289; *C.* **1929** II, 1507; ELLIS, *Am. Soc.* **49**, 353. Gibt mit Eisenchlorid unmittelbar nach der Darstellung eine grüne, nach mehrwöchigem Aufbewahren eine rote Färbung (MILLS, HARRIS, LAMBOURNE, *Soc.* **119**, 1299). — Das Hydrochlorid gibt bei 18-stdg. Erhitzen auf 230—235° 4-Amino-1-butyl-benzol und wenig Anilin; in Gegenwart von freiem Chlorwasserstoff oder von Benzol bilden sich Anilin und Butylchlorid (HICKINBOTTOM, *Soc.* **1927**, 66). Bei 100-stdg. Erhitzen des Hydrochlorids auf 280—300° bilden sich Anilin, Butylchlorid, wenig Butylen (?) sowie hochsiedende primäre und sekundäre Amine (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **117**, 128). Butylanilin lagert sich auch beim Erhitzen mit Zinkchlorid, Cadmiumchlorid, Mangan(II)-chlorid oder Kobaltchlorid auf 200—240° in 4-Amino-1-butyl-benzol und geringere Mengen 4-Amino-1.3-dibutyl-benzol und 4-Butylamino-1-butyl-benzol um (R., HI., *Soc.* **117**, 104, 123, 125, 126; HI., *Soc.* **1927**, 66). Beim Erhitzen in Gegenwart von Silbersulfat oder wasserfreiem Kupfersulfat erfolgt neben der Umlagerung weitgehende Zersetzung (HI., *Soc.* **1927**, 67). — Hydrochlorid $C_{10}H_{15}N + HCl$ (H 168). Tafeln (aus Essigester) (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **117**, 129). F: 114° (v. BRAUN, MURJAHN, *B.* **59**, 1204), 110° (MILLS, HARRIS, LAMBOURNE, *Soc.* **119**, 1298). Ziemlich schwer löslich in kaltem Essigester (R., HI.). — $C_{10}H_{15}N + ZnCl_2$. Graue glasige Masse (aus Petroläther). Wird durch heißes Wasser leicht zersetzt (R., HI., *Soc.* **117**, 126). — $C_{10}H_{15}N + CoCl_2$. Grünlichblaue glasige Masse. Wird durch heißes Wasser zersetzt (R., HI., *Soc.* **117**, 126). — Weitere Verbindungen mit Metallchloriden: R., HI., *Soc.* **117**, 127. — Oxalat. F: 146° (Zers.) (M., HA., L.).

Methylbutylanilin $C_{11}H_{17}N = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$ (H 168; E I 160). *B.* Bei der Einw. von Butylchlorid oder Butylbromid auf Methylanilin (vgl. H 168) oder von Methyljodid auf Butylanilin (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **117**, 130). — Gelbes Öl. Kp_{766}: 242—243°. — Umlagerung und Zersetzung beim Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom auf 150—200° oder mit Zinkchlorid oder Kobaltchlorid auf 200—250°: R., H., *Soc.* **117**, 108, 109, 134, 135. Gibt beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure in Eisessig Methyl-pikryl-nitramin (Syst. Nr. 1671) (R., H., *Soc.* **117**, 136). — Hydrochlorid $C_{11}H_{17}N + HCl$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Nitrobenzol, schwer in Toluol (R., H., *Soc.* **117**, 131). — Chloroplatinat $2C_{11}H_{17}N + H_2PtCl_6$. Orangegelb. Schwer löslich in Wasser.

Äthylbutylanilin $C_{12}H_{19}N = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$ (H 168; E I 160). *B.* Aus Äthylanilin und Butylchlorid oder aus Butylanilin und Äthyljodid (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **117**, 132). — Kp_{768}: 248° (R., H.). — Pikrat $C_{12}H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$ (vgl. E I 160). F: 100° (R., H.; vgl. FRÈREJACQUE, *A. ch.* [10] **14** [1930], 172).

Dibutylanilin $C_{14}H_{23}N = C_6H_5 \cdot N([CH_2]_3 \cdot CH_3)_2$ (E I 160). *B.* Durch 8-stdg. Erhitzen von Anilinhydrochlorid mit Butylalkohol (vgl. E I 160) in Gegenwart von Natriumbromid, Calciumchlorid und Kupfer(II)-chlorid auf 175° (HILL, DONLEAVY, *J. ind. eng. Chem.* **13**, 507; *C.* **1922** I, 18). — Kp_{755}: 262—264° (H., D.). Ultrarot-Absorptionsspektrum: BELL, *Am. Soc.* **47**, 2205; BONINO, *Atti Soc. ligustica Scienze Lettere* **5** [1926], 287; *C.* **1929** II, 1507; ELLIS, *Am. Soc.* **49**, 353. — Gibt beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure in Eisessig auf dem Wasserbad oder mit Salpeterschwefelsäure bei 50° Butyl-pikryl-nitramin (Syst. Nr. 1671) (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **117**, 135).

Methyl-dibutyl-phenyl-ammoniumhydroxyd $C_{15}H_{27}ON$ = $C_6H_5 \cdot N(CH_3)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2 \cdot OH$. — p-Toluolsulfonat $C_{15}H_{26}N \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Dibutylanilin mit p-Toluolsulfonsäure-methylester in Benzol (MARVEL, SCOTT, AMSTUTZ, *Am. Soc.* **51**, 3640). Krystalle (aus Alkohol + Essigester). F: 180°.

sek.-Butyl-anilin $C_{10}H_{15}N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 24-stdg. Erhitzen von Anilin mit sek.-Butylchlorid in Gegenwart von Jod (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **117**, 121). — Angenehm blumenartig riechendes Öl. Kp_{765}: 224—225°. Leicht löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure gibt mit wenig Salpetersäure eine rötlich braune Färbung. — Hydrochlorid $C_{10}H_{15}N + HCl$. Krystalle (aus Benzol). Sehr leicht löslich in Wasser.

Isobutylanilin $C_{10}H_{15}N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (H 168). *B.* Beim Erhitzen von Anilin mit Aluminiumisobutylat im Rohr auf 350° (LAZIER, ADKINS, *Am. Soc.* **46**, 744). — Hydrochlorid $C_{10}H_{15}N + HCl$. F: 192° (v. BRAUN, MURJAHN, *B.* **59**, 1204). Leicht löslich in Alkohol.

Butylisobutylanilin $C_{14}H_{23}N = C_6H_5 \cdot N([CH_2]_3 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei längerem Erhitzen von Butylanilin mit Isobutylbromid auf 100—160° (v. BRAUN, MURJAHN, *B.* **59**, 1204). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{11}: 142°. — Gibt bei längerem Erwärmen mit Bromcyan auf dem Wasserbad Isobutyl-phenyl-cyanamid (S. 239) und Butylbromid. — Die Salze sind ölig.

Pentylanilin, n-Amylanilin $C_{11}H_{17}N = C_6H_5 \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Anilin mit n-Amylchlorid oder -bromid unter Druck auf 190° (RADCLIFFE, GRINDLEY, *J. Soc. Dyers Col.* **40**, 291; *C.* **1924** II, 2329). Beim Behandeln von Formanilid mit n-Amylbromid und alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad und Kochen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure (v. BRAUN, MURJAHN, *B.* **59**, 1205). — Farbloses Öl. Kp: 260—262° (unkorr.) (R., GR.); Kp_{11}: 130° (v. BR., M.). Etwas flüchtig mit Wasserdampf (R., GR.). — Wird an der Luft dunkler (R., GR.). — Hydrochlorid $C_{11}H_{17}N + HCl$. F: 120° (v. BR., M.). Leicht löslich in Alkohol.

Dipentylanilin, Di-n-amyl-anilin $C_{16}H_{27}N = C_6H_5 \cdot N([CH_2]_4 \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von n-Amylanilin mit n-Amylchlorid unter Druck auf 190—200° (RADCLIFFE, GRINDLEY, *J. Soc. Dyers Col.* **40**, 291; *C.* **1924** II, 2329). — Kp: 280—285°.

Isoamylanilin $C_{11}H_{17}N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (H 169; E I 161). Ultrarot-Absorptionsspektrum: BELL, *Am. Soc.* **47**, 2206; BONINO, *Atti Soc. ligustica Scienze Lettere* **5** [1926], 287, 289; *C.* **1929** II, 1507; ELLIS, *Am. Soc.* **49**, 353. Luminescenz von Isoamylanilin-Dampf unter dem Einfluß von Tesla-Entladungen: MCVICKER, MARSH, STEWART, *Soc.* **1926**, 18; bei Ultraviolett-Bestrahlung: NUNAN, MARSH, *Soc.* **125**, 2125. — Hydrochlorid $C_{11}H_{17}N + HCl$. Etwas hygroskopisch. F: 151° (v. BRAUN, MURJAHN, *B.* **59**, 1205). — $3\,C_{11}H_{17}N + 3\,HCl + BiCl_3$. Rhombische Krystalle. Löslich in Salzsäure (GUTBIER, MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* **128**, 150). Wird durch Wasser rasch zersetzt.

n-Amyl-isoamyl-anilin $C_{16}H_{27}N = C_6H_5 \cdot N([CH_2]_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von n-Amylanilin mit Isoamylbromid auf 100—160° (v. BRAUN, MURJAHN, *B.* **59**, 1205). — Öl. Kp_{11}: 161°. — Gibt bei längerer Einw. von Bromcyan bei 100° Gemische aus n-Amyl- und Isoamylbromid und n-Amyl- und Isoamyl-phenyl-cyanamid.

Heptadecylanilin $C_{23}H_{41}N = C_6H_5 \cdot NH \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3$ (E I 162). Ausbreitung auf Wasser: ADAM, *Pr. roy. Soc.* [A] **103**, 682, 683; *C.* **1923** III, 1294.

Allylanilin $C_9H_{11}N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH_2$ (H 170; E I 162). Kp_{12}: 105—108° (v. BRAUN, SCHIRMACHER, *B.* **56**, 547); zersetzt sich nach DAINS, Mitarb. (*Am. Soc.* **44**, 2638) bei der Destillation unter Atmosphärendruck. — Hydrochlorid $C_9H_{11}N + HCl$. Zerfließliche Krystalle. F: 110° (D., Mitarb.). — Chloroplatinat $2\,C_9H_{11}N + H_2PtCl_6$ (H 170). Zersetzt sich bei 140° (v. BR., SCH.). — Saures Oxalat. F: 120° (D., Mitarb.).

[β-Brom-allyl]-anilin $C_9H_{10}NBr = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CBr{:}CH_2$. *B.* Durch Behandlung von β-Brom-allylbromid mit überschüssigem Anilin, erst bei 0°, zuletzt auf dem Wasserbad (v. BRAUN, TAUBER, *A.* **458**, 105). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{15}: 147°. — Gibt beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge Propargylanilin (S. 100) und Anilin. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 165°.

Methyl-[β-brom-allyl]-anilin $C_{10}H_{12}NBr = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CBr{:}CH_2$. *B.* Durch Erwärmen von β-Brom-allylbromid mit 2 Mol Methylanilin auf dem Wasserbad (v. BRAUN, FUSSGÄNGER, KÜHN, *A.* **445**, 206). — Flüssigkeit von anilinähnlichem Geruch. Kp_{13}: 136—138°. — Gibt beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge Methylpropargylanilin (S. 100). — Das Hydrochlorid und das Pikrat sind ölig.

Methylallylanilinoxyd $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot N({:}O)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH_2$.

a) Inaktive Form (E I 162). Läßt sich durch α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure in optisch-aktive Komponenten spalten (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* **449**, 193). — Hydrochlorid $C_{10}H_{13}ON + HCl$. Grünliche Körner. Der Schmelzpunkt schwankt zwischen 90—95° und 100—104° (M., Mitarb.).

b) Rechtsdrehende Form. *B.* Das α-brom-[d-campher]-π-sulfonsaure Salz entsteht bei der Einw. von α-brom-[d-campher]-π-sulfonsaurem Silber auf das Hydrochlorid der inaktiven Form (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* **449**, 194). — Hydrochlorid $C_{10}H_{13}ON + HCl$. Hygroskopisch. Zersetzt sich beim Aufbewahren. — Pikrat $C_{10}H_{13}ON + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 97—98° (Zers.). $[\alpha]_D$: +4° (Alkohol; c = 2). — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat $C_{10}H_{13}ON + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Krystalle (aus Alkohol). F: 161—162°. $[\alpha]_D$: +63,3° (Wasser-c = 2,4). Schwer löslich in Alkohol.

Äthyl-[β-brom-allyl]-anilin $C_{11}H_{14}NBr = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CBr:CH_2$. *B.* Analog Methyl-[β-brom-allyl]-anilin (v. BRAUN, KÜHN, SIDDIQUI, *B.* **59**, 1087). — Öl. Kp_{13}: 148°. — Gibt beim Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Alkalilauge Äthylpropargylanilin und beträchtliche Mengen Äthylanilin.

Äthylallylanilinoxyd $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5\cdot N(:O)(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$.

a) Inaktive Form. *B.* Durch Oxydation von Äthylallylanilin (E I 162) mit neutralisierter Caroscher Säure bei 25—35° oder mit Benzopersäure in Benzol bei 0° (MEISENHEIMER, GREESKE, WILLMERSDORF, *B.* **55**, 514). — Wird durch heiße konzentrierte Natronlauge in N-Äthyl-O-allyl-N-phenyl-hydroxylamin (Syst. Nr. 1932) umgelagert (M., GR., W.). — Läßt sich durch α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure in optisch-aktive Komponenten spalten (M., Mitarb., *A.* **449**, 195). — Hydrochlorid $C_{11}H_{15}ON + HCl$. Gelbe hygroskopische Krystallmasse (M., Mitarb., *A.* **449**, 195). — Pikrat $C_{11}H_{15}ON + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 120—122° (M., GR., W.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr schwer in Wasser.

b) Rechtsdrehende Form. *B.* Das α-brom-[d-campher]-π-sulfonsaure Salz entsteht bei der Einw. von α-brom-[d-campher]-π-sulfonsaurem Silber auf das Hydrochlorid der inaktiven Form (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* **449**, 195). — Hydrochlorid $C_{11}H_{15}ON + HCl$. Zerfließliche Krystalle. $[\alpha]_D$: +4,5° (Wasser; c = 1). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_{11}H_{15}ON + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 124—125°. $[\alpha]_D$: +1° (Alkohol; c = 1). — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat $C_{11}H_{15}ON + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Krystalle (aus Alkohol). F: 144—145°. $[\alpha]_D$: +58,2° (Wasser; c = 2,4). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Essigester. Wird bei langem Aufbewahren an der Luft hellgrün oder violett.

Diäthyl-allyl-phenyl-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{21}ON = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)_2(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot OH$ (H 171; E I 162). — Verbindung des Jodids mit Jodoform $C_{13}H_{20}N\cdot I + CHI_3$. Braungelbes, langsam erstarrendes Öl (STEINKOPF, BESSARITSCH, *J. pr.* [2] **109**, 244). Löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther und Benzol.

Methyl-propyl-allyl-phenyl-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{21}ON = C_6H_5\cdot N(CH_3)(CH_2\cdot C_2H_5)(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot OH$ (H 171; E I 162). — Jodid. Elektrische Leitfähigkeit in Chloroform bei 25°: WEDEKIND, MAISER, *B.* **61**, 1372.

Methyl-isopropenyl-anilin $C_{10}H_{13}N = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot C(CH_3):CH_2$. Die von KNOEVENAGEL (*B.* **55**, 1920; **56**, 2416) so formulierte Verbindung wurde als 1.2.2.4-Tetramethyl-1.2-dihydrochinolin (Syst. Nr. 3073) erkannt (REDDELIEN, THURM, *B.* **65** [1932], 1514; vgl. a. CLIFFE, *Soc.* **1933**, 1327, 1329).

Methyl-β-butenyl-anilin, 1-Methylanilino-buten-(2) $C_{11}H_{15}N = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 1-Brom-buten-(2) mit 2 Mol Methylanilin, zuletzt auf dem Wasserbad (v. BRAUN, SCHIRMACHER, *B.* **56**, 546). — Öl. Kp_{14}: 118—120°. — Liefert bei der Einw. von Bromcyan, zuletzt auf dem Wasserbad, Methyl-di-β-butenyl-phenyl-ammoniumbromid und Methylphenylcyanamid (S. 236).

Dimethyl-β-butenyl-phenyl-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{19}ON = C_6H_5\cdot N(CH_3)_2(CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{12}H_{18}N\cdot I$. *B.* Aus Methyl-β-butenyl-anilin und Methyljodid (v. BRAUN, SCHIRMACHER, *B.* **56**, 546). Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 109°.

Allyl-β-butenyl-anilin $C_{13}H_{17}N = C_6H_5\cdot N(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_3$. *B.* Aus Allylanilin und 1-Brom-buten-(2) (v. BRAUN, SCHIRMACHER, *B.* **56**, 546). — Öl. Kp_{12}: 127—130°. — Liefert beim Erwärmen mit Bromcyan auf 50° Allylphenylcyanamid (S. 240) und Allyl-di-β-butenyl-phenyl-ammoniumbromid. — Pikrat. F: 120°.

Methyl-di-β-butenyl-phenyl-ammoniumhydroxyd $C_{15}H_{23}ON = C_6H_5\cdot N(CH_3)(CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht bei der Einw. von Bromcyan auf Methyl-β-butenyl-anilin, zuletzt auf dem Wasserbad (v. BRAUN, SCHIRMACHER, *B.* **56**, 546). — Chloroplatinat $2C_{15}H_{22}N\cdot Cl + PtCl_4$. Blaßgelbes Pulver. Zersetzt sich bei 145°.

Allyl-di-β-butenyl-phenyl-ammoniumhydroxyd $C_{17}H_{25}ON = C_6H_5\cdot N(CH_2\cdot CH:CH_2)(CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht bei der Einw. von Bromcyan auf Allyl-β-butenyl-anilin bei 50° (v. BRAUN, SCHIRMACHER, *B.* **56**, 547). — Chloroplatinat $2C_{17}H_{24}N\cdot Cl + PtCl_4$. Zersetzt sich bei 109°.

Methyl-cyclopropylmethyl-anilin, [Methylanilino-methyl]-cyclopropan $C_{11}H_{15}N$ = $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot HC\langle{CH_2 \atop CH_2}$. *B.* Beim Behandeln von Brommethyl-cyclopropan mit 2 Mol Methylanilin, zuletzt auf dem Wasserbad (v. BRAUN, FUSSGÄNGER, KÜHN, *A.* **445**, 213). — Kp_{12}: 113—114°. — Liefert beim Behandeln mit Bromcyan, zuletzt auf dem Wasserbad, Methylphenylcyanamid, wenig Brommethyl-cyclopropan und andere Produkte.

[α.γ-Dimethyl-allyl]-anilin, 4-Anilino-penten-(2) $C_{11}H_{15}N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH:CH\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Anilin auf 4-Brom-penten-(2) in Äther, zuletzt auf dem Wasserbad (I. G. Farbenind., D.R.P. 473215; *C.* **1929** I, 3037; *Frdl.* **16**, 2919). — Gelbliches Öl. Kp_9: ca. 112°.

Methyl-[α.γ-dimethyl-allyl]-anilin, 4-Methylanilino-penten-(2) $C_{12}H_{17}N$ = $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CH:CH\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (I. G. Farbenind., D.R.P. 473215; *C.* **1929** I, 3037; *Frdl.* **16**, 2919). — Farblose Flüssigkeit, die am Licht und an der Luft dunkel wird. Kp_7: ca. 115°.

[γ.γ-Dimethyl-allyl]-anilin, 4-Anilino-2-methyl-buten-(2) $C_{11}H_{15}N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Durch Erwärmen von N-[γ.γ-Dimethyl-allyl]-formanilid mit konzentrierter methylalkoholischer Kalilauge (CLAISEN, *J. pr.* [2] **105**, 85). — Öl. $Kp_{16,5}$: 136—137°. D_{15}^{15}: 0,9583.

Cyclopentylanilin, Anilinocyclopentan $C_{11}H_{15}N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot HC\langle{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}$. *B.* Beim Kochen von Cyclopentylbromid mit Anilin (LOEVENICH, Mitarb., *B.* **62**, 3093). — Flüssigkeit. Kp: 266°; Kp_{12}: 137°. — Hydrochlorid $C_{11}H_{15}N + HCl$. Blättchen (aus Alkohol). — Sulfat $2C_{11}H_{15}N + H_2SO_4$. Stark hygroskopische Blättchen (aus Alkohol). — Oxalat $C_{11}H_{15}N + C_2H_2O_4$. Prismen (aus 50%igem Alkohol). F: 159°.

Methyl-cyclobutylmethyl-anilin, [Methylanilino-methyl]-cyclobutan $C_{12}H_{17}N$ = $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot HC\langle{CH_2 \atop CH_2}\rangle CH_2$. *B.* Analog Methyl-cyclopropylmethyl-anilin (s. o.) (v. BRAUN, FUSSGÄNGER, KÜHN, *A.* **445**, 217). — Öl. Kp_{12}: 135°. — Liefert beim Erwärmen mit Bromcyan auf dem Wasserbad Cyclobutylmethyl-phenyl-cyanamid (S. 240) und ein öliges quaternäres Bromid. — Chloroplatinat $2C_{12}H_{17}N + H_2PtCl_6$. Gelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 178°.

Butyl-cyclobutylmethyl-anilin, [Butylanilino-methyl]-cyclobutan $C_{15}H_{23}N$ = $C_6H_5\cdot N([CH_2]_3\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot HC\langle{CH_2 \atop CH_2}\rangle CH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Butylanilin mit Brommethyl-cyclobutan auf dem Wasserbad (v. BRAUN, FUSSGÄNGER, KÜHN, *A.* **445**, 218). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{13}: 161—162°. — Beim Erwärmen mit Bromcyan auf dem Wasserbad entstehen Brommethylcyclobutan und Butylphenylcyanamid (S. 239). — Pikrat. Orangefarbene Nadeln. F: 128°.

4-Anilino-hexen-(2) $C_{12}H_{17}N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH:CH\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-hexen-(2) und Anilin in Äther (I.G. Farbenind., D. R. P. 487787; *C.* **1930** I, 1050; *Frdl.* **16**, 310). — Öl. Kp_7: ca. 120°.

[β.γ.γ-Trimethyl-allyl]-anilin, 1-Anilino-2.3-dimethyl-buten-(2) $C_{12}H_{17}N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot C(CH_3):C(CH_3)_2$. *B.* Durch Behandeln von N-[β.γ.γ-Trimethyl-allyl]-formanilid (S. 137) mit methylalkoholischer Kalilauge (CLAISEN, *J. pr.* [2] **105**, 91). — Öl. $Kp_{16,5}$: 144—146°. D_{15}^{15}: 0,9622. — Färbt sich an der Luft orangegelb.

Bis-[β.γ.γ-trimethyl-allyl]-anilin(?) $C_{18}H_{27}N$ = $C_6H_5\cdot N[CH_2\cdot C(CH_3):C(CH_3)_2]_2$(?). *B.* Beim Aufbewahren von Anilin mit 1-Brom-2.3-dimethyl-buten-(2) in Benzin + Äther unter Eiskühlung (CLAISEN, *J. pr.* [2] **105**, 91). — Säulen (aus Methanol). F: 58—59°. Löslich in verd. Schwefelsäure.

Cyclohexylanilin, Anilinocyclohexan, N-Phenyl-cyclohexylamin $C_{12}H_{17}N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_{11}$ (H 172; E I 163). *B.* und *Darst.* Durch Eintragen von Chlorcyclohexan in Anilin bei 125° und nachfolgendes 2-stdg. Erwärmen (I. G. Farbenind., D.R.P. 483205; *Frdl.* **16**, 453). Durch Umsetzung von Anilin mit Bromcyclohexan bei 140—160° (BUSCH, GEBELEIN, *J. pr.* [2] **115**, 109; BUCHERER, FISCHBECK, *J. pr.* [2] **140** [1934], 74), in Gegenwart einer Spur Kupfer bei Siedetemperatur (I. G. Farbenind., D.R.P. 483205) oder in Gegenwart von Soda oder Soda und Kupferpulver bei 160° (BUCH., FI., *J. pr.* [2] **140**, 79). Durch 48-stdg. Kochen eines Gemisches aus 175 g Anilin, 245 g Bromcyclohexan und 300 cm^3 absol. Alkohol (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* **49**, 1102). Beim Erhitzen von Anilin mit Cyclohexanol in Gegenwart von Nickel unter Druck auf 180° (GUYOT, FOURNIER, *C. r.* **189**, 927; *Bl.* [4] **47** [1930], 206) oder in Gegenwart von Zinkchlorid auf 250° (AGFA, D.R.P. 382714; *C.* **1924** I, 1592; *Frdl.* **14**, 346). Durch Umsetzung von Anilin mit Cyclohexanon und wäßriger schwefliger Säure und Kochen des Reaktionsprodukts

mit Zinkstaub (Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D.R.P. 376013; *C.* **1924** I, 1102; *Frdl.* **14**, 398). Bei der Hydrierung eines Gemisches von Anilin und Cyclohexanon in Gegenwart von kolloidem Platin bei Zimmertemperatur und 3 Atm. Druck (SKITA, KEIL, *B.* **61**, 1686).

Erstarrt bei starker Abkühlung zu Prismen oder Blättchen (SABATIER, SENDERENS, *A. ch.* [8] **4** [1905], 380; FOUQUE, *A. ch.* [9] **15**, 319). F: 16° (FOUQUE), 14° (GUYOT, FOURNIER, *Bl.* [4] **47**, 207). Kp_{764}: 279° (FOUQUE); Kp_{73}: 191—192° (G., FOUR.); Kp_{16}: 146—148° (SKITA, KEIL, *B.* **61**, 1686); Kp_6: 134—135° (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* **49**, 1102). D^{12}: 1,003; $D^{21,5}$: 0,996; n_D^{12}: 1,566; $n_D^{21,5}$: 1,562 (FOUQUE). — Färbt sich am Licht und an der Luft langsam braun (FOUQUE, *A. ch.* [9] **15**, 319, 330). Zersetzt sich beim Erhitzen mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure vollständig (FOUQUE, *A. ch.* [9] **15**, 329). Das Hydrochlorid liefert beim Schütteln mit konz. Salpetersäure N-Cyclohexyl-2.4-dinitro-anilin (Syst. Nr. 1671) (BUSCH, GEBELEIN, *J. pr.* [2] **115**, 111); über Einw. von Salpeterschwefelsäure vgl. FOUQUE, *A. ch.* [9] **15**, 330. — Riecht schwach, etwas unangenehm und schmeckt brennend (FOUQUE, *A. ch.* [9] **15**, 319). — Das Hydrochlorid gibt mit Jodsäure eine tiefviolette Färbung (SKITA, KEIL).

Salze des Cyclohexylanilins. $C_{12}H_{17}N + HF$. Krystallinisch. Dissoziiert beim Erhitzen ohne zu schmelzen (FOUQUE, *A. ch.* [9] **15**, 321). Schwer löslich in Alkohol und in heißem Wasser. — $C_{12}H_{17}N + HCl$ (H 172). F: 210° (BUSCH, GEBELEIN, *J. pr.* [2] **115**, 110), 204—205° (SKITA, KEIL, *B.* **61**, 1686), 201° (BUCHERER, FISCHBECK, *J. pr.* [2] **140**, 74), 198° (FOUQUE). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißer verdünnter Salzsäure sowie in Alkohol und Chloroform (F.; B., G.), fast unlöslich in Äther (F.). Färbt sich an der Luft grünlichgrau (F.). —$C_{12}H_{17}N + HBr$. Nadeln. F: 184° (F., *A. ch.* [9] **15**, 322), 177—178° (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* **49**, 1103). Ziemlich leicht löslich in sehr verdünnter Bromwasserstoffsäure, löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Äther (F.). — $C_{12}H_{17}N + HI$. Nadeln. F: 176° (unter Braunfärbung) (F.). Ziemlich leicht löslich in sehr verdünnten Säuren, löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Äther. — Sulfate: $2C_{12}H_{17}N + H_2SO_4$. Nadeln. F: 188° (F., *A. ch.* [9] **15**, 323). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther. Wird durch Wasser zersetzt. — $3C_{12}H_{17}N + 2H_2SO_4$. Krystalle. F: 197° (F., *A. ch.* [9] **15**, 323). Alkohol löst bei 78° ca. 15%; fast unlöslich in Äther. Wird durch Wasser zersetzt. — $C_{12}H_{17}N + H_2SO_4$. Blättchen. F: 132°; zersetzt sich bei 170° (F., *A. ch.* [9] **15**, 324). — $C_{12}H_{17}N + HNO_3$. Nadeln. F: 150° (Zers.) (F., *A. ch.* [9] **15**, 324). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser, sehr schwer in Äther. Zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft. — $C_{12}H_{17}N + H_3PO_4$. Blättchen. F: 175° (F., *A. ch.* [9] **15**, 325). Löslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser. Wird durch heißes Wasser zersetzt. — $2C_{12}H_{17}N + H_2PtCl_6$. Orangegelbe Nadeln. Wird bei 190° schwarz und zersetzt sich bei 223° (BUSCH, GEBELEIN, *J. pr.* [2] **115**, 111). — Pikrat $C_{12}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen. F: 164° (FOUQUE, *A. ch.* [9] **15**, 325), 164—165° (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* **49**, 1103). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Alkohol (F.). Wird durch heißes Wasser zersetzt (F.). — Oxalate: $2C_{12}H_{17}N + C_2H_2O_4$. Nadeln. F: 186° (Zers.) (B., G., *J. pr.* [2] **115**, 110). — $C_{12}H_{17}N + C_2H_2O_4$. Nadeln. F: 186° (F., *A. ch.* [9] **15**, 325). Schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol.

Methylcyclohexylanilin, Methylanilino-cyclohexan $C_{13}H_{19}N = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_{11}$. *B.* Beim Erhitzen von Bromcyclohexan mit 2 Mol Methylanilin auf 150° (BUSCH, GEBELEIN, *J. pr.* [2] **115**, 123; vgl. I. G. Farbenind., D.R.P. 483205; *Frdl.* **16**, 452). Aus Cyclohexylanilin durch allmählichen Zusatz von Dimethylsulfat in der Wärme (I. G. Farbenind., D.R.P. 490715; *Frdl.* **16**, 310). — Öl. Erstarrt nicht bei —15° (B., G.). Kp_{15}: 145—148° (I. G. Farbenind., D.R.P. 483205). Mit Wasserdampf flüchtig; zersetzt sich bei der Destillation unter Atmosphärendruck (B., G.). — Hydrochlorid $C_{13}H_{19}N + HCl$. Nadeln oder Blättchen. F: 196° (B., G.).

Äthylcyclohexylanilin, Äthylanilino-cyclohexan $C_{14}H_{21}N = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_{11}$. *B.* Bei allmählichem Versetzen von Äthylanilin mit Bromcyclohexan unter Rühren bei 125—130° (I. G. Farbenind., D.R.P. 483205; *Frdl.* **16**, 452). Aus Cyclohexylanilin durch allmählichen Zusatz von Äthylhalogenid, Diäthylsulfat oder p-Toluolsulfonsäureäthylester in der Wärme (I. G. Farbenind., D.R.P. 490715; *Frdl.* **16**, 309; vgl. FOUQUE, *A. ch.* [9] **15**, 326). — Kp_{764}: 288°; Kp_{30}: 163° (F.); Kp_{15}: 148—152° (I. G. Farbenind.). D^0: 0,999 (F.). Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln und in verd. Säuren (F.). — Gibt mit Salpeterschwefelsäure eine intensiv blaue Färbung (F.).

3-Anilino-2-methyl-hexen-(4) $C_{13}H_{19}N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CH:CH \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Chlor-2-methyl-hexen-(4) und Anilin auf dem Wasserbad (I. G. Farbenind., D.R.P. 487787; *C.* **1930** I, 1050; *Frdl.* **16**, 310). — Schwach gefärbtes, fluorescierendes Öl. Kp_{10}: ca. 128°.

Cycloheptylanilin, Anilinocycloheptan $C_{13}H_{19}N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_7H_{13}$. *B.* Beim Kochen von Cycloheptylbromid mit Anilin (LOEVENICH, Mitarb., *B.* **62**, 3103). — Flüssigkeit. Kp_{11}: 156—157°.

[2-Methyl-cyclohexyl]-anilin, 2-Anilino-1-methyl-cyclohexan $C_{13}H_{19}N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Brom-1-methyl-cyclohexan und Anilin (I. G. Farbenind., D.R.P. 483205; *Frdl.* **16**, 452). — Kp_{15}: 146—152°.

[3-Methyl-cyclohexyl]-anilin, 3-Anilino-1-methyl-cyclohexan $C_{13}H_{19}N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3-Brom-1-methyl-cyclohexan mit Anilin (LOEVENICH, Mitarb., *B.* **62**, 3100). — Öl. Kp_{11}: 151—152,5°.

Linksdrehendes Citronellylanilin $C_{16}H_{25}N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von linksdrehendem Citronellylbromid (E II **1**, 203) mit Anilin auf dem Wasserbad (RUPE, RINDERKNECHT, *Helv.* 8, 172). — Dünnflüssiges Öl. Kp_{10}: 178°; $Kp_{0,05-0,01}$: 92°. D_4^{20}: 0,9106. $[\alpha]_D^{20}$: —2,02° (unverdünnt); Rotationsdispersion: RU., RI., *Helv.* 8, 178; vgl. RI., *Helv.* 8, 184. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Verfärbt sich an der Luft. — Hydrochlorid. Wurde nicht rein erhalten. Blättchen (aus Benzin). F: 78—79°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Benzin; löslich in verd. Essigsäure. Zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft und am Licht. — Chloroplatinat $2 C_{16}H_{25}N + H_2PtCl_6$. Grünlichgelbe Nadeln. Schwärzt sich bei Einw. von Luft und Feuchtigkeit.

1.2.2.3-Tetramethyl-1-anilinomethyl-cyclopentan, Campholmethylanilin $C_{16}H_{25}N =$ $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) < \begin{matrix} C(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_3 \\ CH_2 \text{———} CH_2 \end{matrix}$. *B.* Bei 20-stdg. Erhitzen von 1.2.2.3-Tetramethyl-1-brommethyl-cyclopentan (E II **5**, 31) mit Anilin im Rohr auf 150° (RUPE, FEHLMANN, *Helv.* **9**, 83). — Krystalle (aus Petroläther). F: 59°. Kp_9: 173°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Hydrochlorid $C_{16}H_{25}N + HCl$. Nadeln (aus Äther). F: 156° (Zers.). Wird durch Wasser bei ca. 50° hydrolysiert.

3-Anilino-propin-(1), Propargylanilin $C_9H_9N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C : CH$. *B.* Durch Kochen von [β-Brom-allyl]-anilin mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (v. BRAUN, TAUBER, *A.* **458**, 106). — Flüssigkeit. Kp_{15}: 121°. — Hydrochlorid. F: 141°. — Hydrobromid. F: 118°. — Silbersalz. Wird am Licht dunkel. Verpufft beim Erwärmen.

3-Methylanilino-propin-(1), Methylpropargylanilin $C_{10}H_{11}N = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C : CH$. *B.* Beim Kochen von Methyl-[β-brom-allyl]-anilin mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (v. BRAUN, FUSSGÄNGER, KÜHN, *A.* **445**, 206). — F: 20° (v. B., K., SIDDIQUI, *B.* **59**, 1087). Kp_{13}: 108—110° (v. B., F., K.). — Liefert beim Behandeln mit Bromcyan auf dem Wasserbad Propargylbromid, Methylphenylcyanamid und Methyl-dipropargyl-phenyl-ammoniumbromid (s. u.) (v. B., F., K.; v. B., K., S.). — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 142° (v. B., F., K.). Leicht löslich in Wasser. — Pikrat. Öl (v. B., F., K.). — Silbersalz. Gelber, lichtempfindlicher Niederschlag. Verpufft beim Erhitzen (v. B., F., K.).

Dimethyl-propargyl-phenyl-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2(CH_2 \cdot C : CH) \cdot OH$. — Jodid $C_{11}H_{14}N \cdot I$. *B.* Aus Methylpropargylanilin und Methyljodid (v. BRAUN, FUSSGÄNGER, KÜHN, *A.* **445**, 207). Krystalle. F: 130—132°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol.

3-Äthylanilino-propin-(1), Äthylpropargylanilin $C_{11}H_{13}N = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C : CH$. *B.* Analog Methylpropargylanilin (v. BRAUN, KÜHN, SIDDIQUI, *B.* **59**, 1087). — Öl. Kp_{15}: 119—120°. — Gibt mit alkoh. Silbernitrat-Lösung einen lichtempfindlichen Niederschlag. — Hydrochlorid. F: 133°. Hygroskopisch. — Silbersalz. Farblos, lichtempfindlich.

Methyl-dipropargyl-phenyl-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot N(CH_3)(CH_2 \cdot C : CH)_2 \cdot OH$. — Bromid $C_{13}H_{14}N \cdot Br$. *B.* s. o. bei Methylpropargylanilin. Krystalle (aus Alkohol). F: 170° (v. BRAUN, FUSSGÄNGER, KÜHN, *A.* **445**, 207).

1-Propargylanilino-octin-(2), Propargyl-[γ-n-amyl-propargyl]-anilin $C_{17}H_{21}N = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot C : CH) \cdot CH_2 \cdot C : C \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Propargylanilin und γ-n-Amyl-propargylbromid, anfangs bei 0°, später bei Zimmertemperatur, zuletzt auf dem Wasserbad (v. BRAUN, TAUBER, *A.* **458**, 108). — Leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp_3: 163°. Fast unlöslich in verd. Säuren; löst sich in konz. Säuren in der Wärme. — Gibt mit Silbernitrat einen zersetzlichen Niederschlag. Liefert bei der Einw. von Bromcyan, anfangs unter Eiskühlung, zuletzt auf dem Wasserbad, Propargylphenylcyanamid und andere Produkte.

Isobornylanilin $C_{16}H_{23}N$, Formel I. Diese Konfiguration kommt der von ULLMANN, SCHMID (*B.* **43**, 3204; E I 163) als Bornylanilin bezeichneten Verbindung zu (LIPP, STUTZINGER, *B.* **65** [1932], 244).

I. $\begin{matrix} H_2C\text{—}C(CH_3)\text{—}CH \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ | \quad C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C\text{—}CH\text{———}CH_2 \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} H_2C\text{—}C(CH_3)\text{—}CH_2 \\ | \quad C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C\text{—}CH\text{———}CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$

3-Anilinomethyl-camphan, Camphanmethylanilid $C_{17}H_{25}N$, Formel II (H 173). *B.* Beim Erhitzen von 3-Brommethyl-camphan mit überschüssigem Anilin auf 140—150° (RUPE, BRIN, *Helv.* 7, 555). — Kp_{11}: 190—193°.

[H. RICHTER]

Diphenylamin $C_{12}H_{11}N = (C_6H_5)_2NH$ (H 174; E I 163).

Bildung und Darstellung.

B. Neben Anilin und Triphenylamin beim Überleiten von Nitrobenzol-Dampf und Wasserstoff über Mangan(II)-oxyd oder Zinkoxyd bei 450—600° (SABATIER, FERNANDEZ, *C. r.* **185**, 243). Neben Triphenylamin und Benzol beim Eintragen von Chlorbenzol in eine mit Toluol verd. Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak (WHITE, *Am. Soc.* **45**, 783). In geringer Menge beim Erhitzen von Brombenzol mit Acetamid in Gegenwart von Kupferpulver und Kaliumcarbonat (WESTON, ADKINS, *Am. Soc.* **50**, 864). Beim Erhitzen von Chlorbenzol und Anilin mit Natronkalk unter Druck auf 280—370° (vgl. die analoge Bildung aus Brombenzol, H 174) (KARPUCHIN, *C.* **1929** II, 1656; *Chem. Abstr.* **23** [1929], 1627). Beim Erhitzen von Chlorbenzol und Anilin mit Aluminium, das zuvor im Wasserstoff-Strom auf 500° erhitzt wurde, auf 180—200° (RAY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* **5**, 107; *C.* **1928** I, 2371). Konnte aus Anilin und Brombenzol nach den Angaben von GOLDBERG (D.R.P. 187870; *C.* **1907** II, 1465; H 174) nicht erhalten werden (QUICK, *Am. Soc.* **42**, 1042). Aus Mononatriumanilid und Brombenzol in Äther (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 22). Zur Bildung bei der Einw. von Nitrosobenzol auf Phenylmagnesiumbromid (E I 163) vgl. GILMAN, MCCRACKEN, *Am. Soc.* **49**, 1058. Diphenylamin entsteht aus Phenylmagnesiumbromid auch bei der Umsetzung mit 0,25 Mol Nitrobenzol in Äther unter Kühlung mit Wasser (G., MCCR., *Am. Soc.* **51**, 825), mit 0,22 Mol Butylnitrit in siedendem Äther (G., ROBINSON, *R.* **48**, 329) oder mit 0,25 Mol Diphenylhydroxylamin in Äther bei Raumtemperatur (G., MCCR., *Am. Soc.* **49**, 1060).

Zur Darstellung durch Erhitzen von Anilin mit Anilinhydrochlorid (H 174) vgl. H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 136. Entfernung von Anilin aus Diphenylamin des Handels durch Fällung mit einer gesättigten alkoholischen Lösung von Eisen(II)-cyanwasserstoffsäure: CUMMING, *Soc.* **123**, 2464.

Physikalische Eigenschaften.

Spontane Krystallisation der unterkühlten Schmelze: HINSHELWOOD, HARTLEY, *Phil. Mag.* [6] **43**, 79, 89; *C.* **1922** I, 994; SCHAUM, *Z. anorg. Ch.* **148**, 221. Härte der Krystalle: REIS, ZIMMERMANN, *Ph. Ch.* **102**, 333. F: 53,0—53,05° (korr.) (Temperatursteigerung 1° in 10—20 Min.), 53,05—53,10° (korr.) (Temperatursteigerung 1° in 6—7 Min.); E: 52,94—52,96° (ROGERS, HOLMES, LINDSAY, *J. ind. eng. Chem.* **13**, 314; *C.* **1921** III, 468). Erstarrungspunkte unter hohen Drucken (vgl. H 174; E I 163): PUSCHIN, GREBENSCHTSCHIKOW, *Ph. Ch.* **113**, 64. Dichte von festem Diphenylamin D^{25}: 1,148 (ESTERMANN, *Ph. Ch.* [B] **1**, 156); von geschmolzenem Diphenylamin D_4^{64}: 1,0513; $D_4^{99,9}$: 1,0249 (v. AUWERS, KRAUL, *Ph. Ch.* **116**, 458). Parachor: SUGDEN, *Soc.* **125**, 1185. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1528,9 kcal/Mol (aus den Messungen von LEMOULT, *C. r.* **143**, 748; *A. ch.* [8] **10**, 417 neu berechnet) (SWIETOSLAWSKI, POPOW, *J. Chim. phys.* **22**, 397), 9053 cal/g (ROTH, *R.* **45**, 249 Anm. 5).

n_α^{64}: 1,6189; $n_{587,56}^{64}$: 1,6281; n_β^{64}: 1,6526; n_γ^{64}: 1,6725; $n_\alpha^{99,9}$: 1,5997; $n_{587,56}^{99,9}$: 1,6086; $n_\beta^{99,9}$: 1,6324 (v. AUWERS, KRAUL, *Ph. Ch.* **116**, 458). Ultraviolett-Absorptionsspektrum von Lösungen in Hexan: CASTILLE, *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 292, 302; *C.* **1927** I, 1126; in Alkohol und konz. Schwefelsäure: LIFSCHITZ, Mitarb., *R.* **43**, 418. Ultrarot-Absorptionsspektrum von festem Diphenylamin im Gebiet um 3 μ: SALANT, *Pr. nation. Acad. USA.* **12** [1926], 75, 78; von geschmolzenem Diphenylamin bei 0,6—2,2 μ: ELLIS, *Am. Soc.* **50**, 690; bei 2—12 μ: BELL, *Am. Soc.* **48**, 814. Beugung von Röntgenstrahlen in festem und geschmolzenem Diphenylamin: KRISHNAMURTI, *Indian J. Phys.* **2**, 496; **3**, 234, 239; *C.* **1928** II, 2098; **1929** I, 840. Luminescenz von festem Diphenylamin bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* **42**, 2005; bei Bestrahlung mit Kathodenstrahlen: MARSH, *Soc.* **1927**, 126; von Diphenylamin-Dampf

Tabelle 1. Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln[1]).

Lösungsmittel	Löslichkeit (g in 100 g Lösungsmittel) 0°	28°	40°	Lösungsmittel	Löslichkeit (g in 100 g Lösungsmittel) 0°	28°	40°
Chloroform . . .	86,55	206,26		Alkohol (absol.) .	26,27	95,84	385,83
Tetrachlorkohlenstoff	27,73	122,63		Äther	140,58	324,79	
Benzol	110,67	277,99	416,67	Aceton	239,83	298,59	
Toluol	85,79	227,65	315,72	Essigester	135,22	306,79	
m-Xylol	49,97	163,41	247,85	Schwefelkohlenstoff	112,45	314,12	
Methanol . . .	26,71	122,98	516,55	Pyridin	217,62	306,91	425,62

[1]) DESVERGNES, *Ann. Chim. anal. appl.* [2] **10**, 253; *C.* **1928** II, 2552.

bei Anregung durch Tesla-Entladungen: McVICKER, MARSH, STEWART, *Soc.* **1926**, 18. Dielektr.-Konst. bei 25°: 2,97 (ESTERMANN, *Ph. Ch.* [B] **1**, 156). Dipolmoment: 1,3 D (verd. Lösung; Benzol) (E., *Ph. Ch.* [B] **1**, 154). Verhalten der Tropfen in elektrischen Feldern: RUFF, NIESE, THOMAS, *Ann. Phys.* [4] **82**, 632.

Löslichkeit in Wasser bei 15°: $1,87 \times 10^{-4}$ Mol/l (THIEL, *Z. El. Ch.* **35**, 276), bei 25°: $2,7 \times 10^{-4}$ Mol/l (FARMER, *Soc.* **117**, 817); Löslichkeit in 100 g Wasser zwischen 0° (0,003 g) und 85° (0,032 g): DESVERGNES, *Ann. Chim. anal. appl.* [2] **10**, 253; *C.* **1928** II, 2552. Löslichkeit in wäßr. Alkohol verschiedener Konzentrationen zwischen 0° und 40°: DE. Löslichkeit in verschiedenen anderen organischen Lösungsmitteln s. in Tabelle 1 auf S. 101. Löslichkeit in 0,05 n-, 0,1 n- und 0,5 n-Schwefelsäure bei 15°: THIEL, *Z. El. Ch.* **35**, 276; in 0,21 n-Salzsäure bei 25°: FARMER, *Soc.* **117**, 817.

Kryoskopisches Verhalten von Tetraalkylammoniumhalogeniden, von verschiedenen Pikraten und von Anilinsalicylat in Diphenylamin: WALDEN, *Ph. Ch.* **94**, 324. Schmelzdiagramme von Systemen, in denen Eutektika auftreten, s. in Tabelle 2; Schmelzdiagramm des Systems mit Benzophenon s. S. 105; des Systems mit N-Allyl-N'-phenyl-thioharnstoff: SCHISCHOKIN, *Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.* **4**, 203, 218; *C.* **1929** I, 2957. Einfluß des Druckes auf das Gleichgewicht im binären System mit Urethan (vgl. E I 164): PUSCHIN, GREBENSCHTSCHIKOW, *Ph. Ch.* **118**, 283; im binären System mit 4-Nitro-anisol: P., *Ph. Ch.* **124**, 217.

Tabelle 2. Thermische Analyse binärer Systeme.

Komponente	Eutektika: Temperatur °	Eutektika: Mol-% Diphenylamin	Komponente	Eutektika: Temperatur °	Eutektika: Mol-% Diphenylamin	Eutektika: Gew.-% Diphenylamin
4-Nitro-anisol[1] . .	20,5	48,5	Chinon[5]	32		76
o-Kresol[2]	8	ca. 25	Benzoesäure[6] . . .	50	90	
p-Kresol[2]	17,3	ca. 25	Triphenylamin[7] . .	43,6		79
Guajacol[3]	10	24	Sarkosin-anhydrid[8][a]	88 50		ca. 60 ca. 97
4.4'-Dichlor-benzophenon[4] .	47,5	86	Antipyrin[8][b]	31,7 31,2		ca. 70 ca. 55

[1]) PUSCHIN, *Ph. Ch.* **124**, 217. — [2]) PU., BASARA, *M.* **48**, 59. — [3]) PU., VAIĆ, *M.* **47**, 533, 534. — [4]) SCHAUM, ROSENBERGER, *Z. anorg. Ch.* **136**, 336. — [5]) KREMANN, Mitarb., *M.* **43**, 308, 310. — [6]) PU., WILOWITSCH, *B.* **58**, 2866. — [7]) WHITE, *Am. Soc.* **45**, 783. — [8]) PFEIFFER, ANGERN, *H.* **154**, 280, 283, 288; vgl. PF., A., WANG, *H.* **164**, 193, 201.

[a]) Additionsverbindung aus 2 Mol Diphenylamin und 1 Mol Sarkosinanhydrid, F: 92—93°. — [b]) Additionsverbindung aus 2 Mol Diphenylamin und 1 Mol Antipyrin.

Ebullioskopisches Verhalten in Trichloräthylen und Tetrachloräthylen: WALDEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **29**, Nr. 23, S. 10, 12, 14; *C.* **1928** I, 166; in Schwefelkohlenstoff und in Schwefelkohlenstoff-Methanol-Gemischen: DRUCKER, WEISSBACH, *Ph. Ch.* **117**, 213; DR., *Z. El. Ch.* **31**, 409. Dampfdruck von Gemischen mit Alkohol und Äther zwischen 0° und 50°: LOUDER, BRIGGS, BROWNE, *Ind. eng. Chem.* **16** [1924], 934. Kontaktwinkel mit Wasser: NIETZ, *J. phys. Chem.* **32**, 261. Bewegung auf Wasser: KARCZAG, ROBOZ, *Bio. Z.* **162**, 23. Wärmetönung beim Lösen in Benzol, Äther, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Isoamylacetat: GEHLHOFF, *Ph. Ch.* **98**, 254. Dichte und Brechungsindices einer Lösung in Chinolin: v. AUWERS, KRAUL, *Ph. Ch.* **116**, 458, 459. Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b in Wasser bei 15°: $7,6 \times 10^{-14}$ (aus der Löslichkeit in Wasser und in verd. Schwefelsäure) (THIEL, *Z. El. Ch.* **35**, 277); bei 25°: $5,2 \times 10^{-14}$ (aus der Löslichkeit in Wasser und in verd. Salzsäure) (FARMER, *Soc.* **117**, 817); bei 55°: $4,1 \times 10^{-13}$ (berechnet aus der Geschwindigkeit der Rohrzuckerinversion) (ARNALL, *Soc.* **117**, 837). Leitfähigkeit alkoh. Diphenylamin-Lösungen bei steigendem Zusatz von Ameisensäure, Benzoesäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Phthalsäure und Salicylsäure bei 25°: HÖLZL, *M.* **47**, 573, 597, 761, 765, 770, 774, 778.

Diphenylamin verzögert schon in Spuren die Autoxydation von Acrolein (MOUREU, DUFRAISSE, BADOCHE, *C. r.* **183**, 410). Hemmende Wirkung auf die Autoxydation trocknender Öle: TARADOIRE, *C. r.* **182**, 62; **183**, 508. Erhöht die Entzündungstemperatur von Benzin und die Klopffestigkeit von Treibstoffen (EGERTON, GATES, *J. Inst. Petr. Technol.* **13**, 276, 280; *C.* **1928** II, 211). Einfluß auf die Entzündungsfähigkeit von Schießbaumwolle und Schießbaumwolle + Trinitrotoluol: JORISSEN, STARINK, *R.* **47**, 744.

Chemisches und biochemisches Verhalten.

Diphenylamin geht beim Leiten des Dampfes über platinierte Kohle bei 300° in Carbazol über (ZELINSKY, TITZ, GAVERDOWSKAJA, *B.* **59**, 2593). Alkoh. Lösungen färben sich am Licht braun (DESVERGNES, *Ann. Chim. anal. appl.* [2] **10**, 253; *C.* **1928** II, 2552). Bei der unvollständigen Verbrennung des Dampfes entstehen Acetylen, Cyanwasserstoff und andere Produkte (HOFMANN, WILL, *B.* **55**, 3228). Über die Oxydation von Diphenylamin zu Diphenochinon-(4.4')-dianil durch Kaliumnitrat oder Mangandioxyd in schwefelsaurer Lösung (vgl. H 175; E I 164, 165) vgl. KEHRMANN, ROY, *B.* **55**, 156. Geschwindigkeit der Oxydation durch Eisen(III)-sulfat in schwefelsaurer Lösung bei 18°: THIEL, *Z. El. Ch.* **35**, 277. Beim Leiten des Dampfes durch ein verzinntes Eisenrohr im Wasserstoffstrom bei 760—770° erhält man Benzol, Ammoniak und geringe Mengen Anilin (FISCHER, SCHRADER, MEYER, *Abh. Kenntnis Kohle* **5**, 428; *C.* **1922** IV, 1039). Das Hydrochlorid liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz (aus Oxyd) in absol. Alkohol bei 50° und 3 Atm. Druck Dicyclohexylamin (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* **49**, 1102).

Diphenylamin gibt beim Chlorieren in Eisessig (H 175—176) ohne Kühlung zunächst 2.4.2'.4'-Tetrachlor-diphenylamin; als Endprodukt der Reaktion bildet sich 2.4.6.2'.4'.6'(?)-Hexachlor-diphenylamin (CHAPMAN, *Soc.* **1929**, 571). Relative Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung: FRANCIS, *Am. Soc.* **48**, 1633. Gibt mit Stickstoffdioxyd in absol. Äther unter Kühlung Diphenylnitrosamin, in Benzol + Petroläther 4-Nitro-diphenylnitrosamin und wenig Diphenylnitrosamin (WIELAND, *B.* **54**, 1781). Diphenylamin gibt mit 1 Mol Salpetersäure (D: 1,43) in Eisessig bei Zimmertemperatur eine grüne Lösung des Nitrats; bei der Einw. von 2 oder mehr Mol Salpetersäure (D: 1,43) in Eisessig entstanden neben anderen Nitrierungsprodukten 2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenylamin, 4.4'-Dinitro-diphenylamin und etwas 2.4'-Dinitrodiphenylnitrosamin (RYAN, RYAN, *Pr. irish Acad.* [B] **34** [1917/19], 195, 196, 198). Bei monatelangem Aufbewahren von Diphenylamin mit 1 oder mehreren Mol Salpetersäure (D: 1,5) in Tetrachlorkohlenstoff bildet sich 2.4'-Dinitro-diphenylamin als Hauptprodukt neben 2.2'-Dinitro-diphenylamin und geringen Mengen Diphenylnitrosamin und 2.4'-Dinitro-diphenylnitrosamin (R., R., *Pr. irish Acad.* [B] **34**, 213, 214). Diphenylamin, das rauchlosem Pulver als Stabilisator zugesetzt wurde, geht beim Altern des Pulvers in Diphenylnitrosamin über, das sich weiterhin in 2.4'-Dinitro-diphenylamin, 4.4'-Dinitro-diphenylamin und 2.4.4'-Trinitrodiphenylamin umwandelt (DAVIS, ASHDOWN, *Ind. eng. Chem.* **17**, 674; *C.* **1926** I, 551).

Diphenylamin liefert beim Erhitzen mit Arsentrioxyd und Phosphorpentoxyd auf 160° bis 170° Bis-[9.10-dihydro-phenarsazinyl-(10)]-oxyd (Syst. Nr. 4720) (BURTON, GIBSON, *Soc.* **1926**, 462). Wird beim Erhitzen mit Arsensäure in Gegenwart von Nitrobenzol, Eisessig, konz. Salzsäure oder Wasser oder auch von Oxydations- und Zersetzungsprodukten des Diphenylamins auf 140—145° größtenteils zersetzt; aus dem Reaktionsprodukt lassen sich geringe Mengen Diphenylamin-arsonsäure-(4) und Diphenylamin-diarsonsäure-(4.4'), bei manchen Versuchen auch Bis-[4-anilino-phenyl]-arsinsäure (?) isolieren (LIEB, WINTERSTEINER, *B.* **61**, 107). Überführung in ein Harz durch Erhitzen mit Schwefel in Gegenwart von Jod auf 170°: Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 401168; *C.* **1925** I, 308; *Frdl.* **14**, 649. Diphenylamin gibt mit $^1/_3$ Mol Dischwefeldichlorid in Petroläther unter guter Kühlung „Dithiodiphenylamin" (H 180) (HOLZMANN, *B.* **21** [1888], 2063), mit 1 Mol Dischwefeldichlorid in Benzol, zuletzt bei Siedetemperatur, hauptsächlich „Trithiodiphenylamin" (S. 105) (ORLOW, *Z. Farbenind.* **20** [1928], 121; *C.* **1929** I, 3091).

Diphenylamin liefert beim Erhitzen mit Chloroform und Natriumacetat in Gegenwart von Kupferpulver im Rohr auf 180—200° N.N'.N''-Triphenyl-paraleukanilin (SHAH, *J. indian Inst. Sci.* **7**, 218; *C.* **1925** I, 659). Beim Erhitzen mit 1 Mol Tetrachlorkohlenstoff und wenig Jod auf 100° bilden sich geringe Mengen Diphenylaminblau (Syst. Nr. 1865) (DESAI, *J. indian Inst. Sci.* **7**, 246; *C.* **1925** I, 1298). Beim Leiten von Diphenylamin und Methanol (vgl. H 177) über Aluminiumoxyd bei 350—380° bildet sich Methyldiphenylamin (MAILHE, DE GODON, *C. r.* **172**, 1419). Diphenylamin gibt bei der Umsetzung mit Dimethylsulfat unter verschiedenen Bedingungen neben den E I 165 genannten Produkten auch Salze des Dimethyldiphenylammoniumhydroxyds (GIBSON, VINING, *Soc.* **123**, 832—836). Bei längerem Erwärmen mit Diäthylsulfat (in Benzol?) auf 100° erhält man Äthyldiphenylamin (GI., V., *Soc.* **123**, 840). Reaktion mit Alkylnitraten: RYAN, CASEY, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* **19**, 102, 106; *C.* **1929** II, 1913. Diphenylamin gibt bei der Kondensation mit [β-Oxy-äthyl]-[4-nitroso-phenyl]-äther in kalter 60%iger Schwefelsäure und nachfolgenden Reduktion mit Natriumsulfid 4'-Anilino-4-[β-oxy-äthoxy]-diphenylamin (Syst. Nr. 1850) (CASSELLA & Co., D.R.P. 379953; *C.* **1924** I, 1102; *Frdl.* **14**, 768). Liefert mit [4-Chlor-2-nitro-phenyl]-schwefelchlorid (E II **6**, 313) in siedendem Äther N.N-Diphenyl-S-[4-chlor-2-nitro-phenyl]-thiohydroxylamin (Syst. Nr. 1932) (GEBAUER-FÜLNEGG, RIESS, *M.* **48**, 653).

Diphenylamin wird durch Keten in eiskaltem Äther teilweise in Acetyldiphenylamin übergeführt (HURD, *Am. Soc.* **48**, 291). Geschwindigkeit der Acetylierung durch Acetanhydrid (H 177) ohne Katalysator und in Gegenwart von p-Brom-benzolsulfonsäure und p-Toluol-

sulfonsäure zwischen 0° und 50°: VAN THIEL, *Versl. Akad. Amsterdam* **31**, 237; *C.* **1923** I, 881. Das Hydrochlorid liefert beim Erhitzen mit Dibenzamid auf 160—170° N.N-Diphenyl-benzamidin (S. 155) (BRUNNER, SEEGER, DITTRICH, *M.* **45**, 85). Über ein Nebenprodukt der Reaktion mit Thiophosgen in äther. Lösung (H 178) vgl. RIVIER, BOREL, *Helv.* **11**, 1224. Diphenylamin gibt mit Nitrosoguanidin in konz. Salzsäure Diphenylnitrosamin (DAVIS, ABRAMS, *Pr. am. Acad. Arts Sci.* **61**, 456; *C.* **1927** I, 2296). Gibt bei der Einw. von Rhodan unter verschiedenen Bedingungen 4.4'-Dirhodan-diphenylamin (SÖDERBÄCK, *A.* **419** [1919], 276; KAUFMANN, OELRING, *B.* **59**, 192; I. G. Farbenind., D.R.P. 439604, 484360; *Frdl.* **15**, 278; **16**, 435). Gibt beim Kochen mit [β-Chlor-vinyl]-dichlorarsin in Dichlorbenzol 10-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazin (Syst. Nr. 4720) und Chloräthylen (BURTON, GIBSON, *Soc.* **1926**, 465, 469; SCHERLIN, EPSTEIN, *B.* **61**, 1823; vgl. LEWIS, STIEGLER, *Am. Soc.* **47**, 2552); reagiert analog mit Phenyldichlorarsin unter Bildung von 10-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazin und Benzol (B., G., *Soc.* **1926**, 467). Einw. von Kupfer(II)-chlorid auf das bei der Umsetzung mit Äthylmagnesiumbromid (vgl. E I 165) entstehende Produkt: GILMAN, PARKER, *Am. Soc.* **46**, 2826.

Pharmakologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 827. Insekticide Wirkung: TATTERSFIELD, GIMINGHAM, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 369 T; *C.* **1927** II, 1884. Wirkung auf Bakterien: MEYERHOF, *Pflügers Arch. Physiol.* **166** [1916], 272; TRAUBE, SOMOGYI, *Bio. Z.* **120**, 93; ISHIWARA, *Z. Immunitätsf. Therap.* **40** [1924], 440; SCHÖBL, *Philippine J. Sci.* **25**, 132; *C.* **1925** I, 2699.

Verwendung; Analytisches.

Überführung in einen schwefelhaltigen Küpenfarbstoff durch Umsetzung mit Dischwefeldichlorid und Azobenzol: I. G. Farbenind., D.R.P. 427970; *C.* **1926** II, 654; *Frdl.* **15**, 801. Erzeugung von Färbungen auf Acetatseide durch Kupplung mit diazotiertem 4-Nitro-anilin: British Dyestuffs Corp., D.R.P. 438323; *C.* **1927** I, 1219; *Frdl.* **15**, 869. Überführung in ein Harz s. S. 103.

Reinheitsprüfung: E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 160; vgl. a. Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1941], S. 115. — Mikrochemischer Nachweis durch Fällung als Jodoplatinat und durch die Farbreaktion mit Salpeterschwefelsäure: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 115, 118. Diphenylamin gibt in alkoh. Lösung noch bei einer Verdünnung von 1:65000 mit freiem Chlor eine violette Färbung; Nachweis in Nitrocellulose-Pulvern mit Hilfe dieser Reaktion: DESVERGNES, *Ann. Chim. anal. appl.* [2] **11**, 3; *C.* **1929** II, 245. Gibt mit Jod und Silberperchlorat in Äther oder Eisessig dunkelgrüne Niederschläge, die auf Zusatz von Perchlorsäure oder Schwefelsäure mit violettstichiger dunkelblauer Farbe in Lösung gehen (WEITZ, SCHWECHTEN, *B.* **60**, 550). Colorimetrische Bestimmung auf Grund der bei der Oxydation mit Eisen(III)-sulfat in 62%iger Schwefelsäure bei 100° auftretenden Blaufärbung: THIEL, *Z. El. Ch.* **35**, 275. Bestimmung in rauchschwachen Pulvern als Tetrabromdiphenylamin (vgl. H 179): H. KAST, L. METZ, Chemische Untersuchung der Spreng- und Zündstoffe [Braunschweig 1931], S. 288; RYAN, KEANE, DUNNE, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* **19**, 95; *C.* **1929** II, 2001; TUREK, *C.* **1927** II, 999. — Über Anwendung von Diphenylamin als analytisches Reagens vgl. F. J. WELCHER, Organic analytical reagents, Bd. II [New York 1947], S. 355—369.

Salze, additionelle Verbindungen und Umwandlungsprodukte von ungewisser Konstitution aus Diphenylamin.

$C_{12}H_{11}N + 4\,HF$. Krystalle (aus wäßr. Fluorwasserstoffsäure) (BERLINER, HANN, *J. phys. Chem.* **32**, 1145). Das Salz $C_{12}H_{11}N + 4\,HF$ hat wahrscheinlich auch in dem H 180 als $C_{12}H_{11}N + 3\,HF$ beschriebenen Salz vorgelegen (B., H., *J. phys. Chem.* **32**, 1153). — $C_{12}H_{11}N + HCl$ (H 180; E I 166). F: 179—181° (Zers.) (GIBSON, VINING, *Soc.* **123**, 834). Fluorescenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* **42**, 2005. Hydrolysegrad in Wasser bei 55° (aus der Geschwindigkeit der Rohrzuckerinversion): ARNALL, *Soc.* **117**, 837. — $2\,C_{12}H_{11}N + SO_2$. Orangefarben (KORCZYNSKI, GLEBOCKA, *G.* **50** I, 381). — $2\,C_{12}H_{11}N + TeBr_4$. Orangefarbene Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 100° (LOWY, DUNBROOK, *Am. Soc.* **44**, 615). Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in verd. Säuren. An der Luft beständig; wird durch Wasser und Alkohol hydrolysiert.

Diphenylaminnatrium $NaC_{12}H_{10}N$ (H 179). Zur Konstitution vgl. HANTZSCH, *B.* **54**, 2617. *B.* Beim Behandeln von Diphenylamin mit Natriumammonium in flüssigem Ammoniak im Autoklaven bei Zimmertemperatur (PICON, *C. r.* **175**, 1215; *Bl.* [4] **33**, 92; vgl. WHITE, *Am. Soc.* **45**, 784). — $2\,C_{12}H_{11}N + 2\,HBr + SnBr_4$. Lichtempfindliche gelbe Krystalle. Löslich in Alkohol; zerfällt in Wasser in die Komponenten (COSTEANU, *B.* **60**, 2224). — $C_{12}H_{11}N + HCl + AsCl_3$. Luftempfindliche Krystalle (BURTON, GIBSON, *Soc.* **1926**, 454, 460). Geht beim Erhitzen in hochsiedenden Lösungsmitteln in 10-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazin über. — $C_{12}H_{11}N + BiBr_3 + CH_3\cdot CO_2H$. Gelbliches, krystallines Pulver (VOURNAZOS, *C. r.* **178**, 2091). — $2\,C_{12}H_{11}N + H_4Fe(CN)_6$. Prismen (CUMMING, *Soc.* **123**, 2461). Löslich in Wasser und Alkohol.

Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{12}H_{11}N + C_6H_3O_6N_3$ (H 179). F: 114—114,5° (HERTEL, *A.* **451**, 207). — Verbindung mit Pikrylchlorid $C_{12}H_{11}N + C_6H_2O_6N_3Cl$ (H 179;

E I 165). F: 71° (H., *A.* **451**, 207). — Salz der Äthylschwefelsäure $C_{12}H_{11}N + C_2H_6O_4S$. Krystalle. F: 76,5—77° (POPELIER, *Bl. Soc. chim. Belg.* **35**, 272; *C.* **1927** I, 268). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther. — Salz der Isoamylschwefelsäure $C_{12}H_{11}N + C_5H_{12}O_4S$. Krystalle. F: 78,5—79° (P.). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther. — Verbindung mit Benzophenon $C_{12}H_{11}N+C_{13}H_{10}O$ (E I 165). F: 32,5° (SCHAUM, ROSENBERGER, *Z. anorg. Ch.* **136**, 335). Bildet Eutektika mit Diphenylamin (F: 29,5°; 70 Mol-% Diphenylamin) und mit Benzophenon (F: 25°; 30 Mol-% Diphenylamin). — Verbindung mit 2.7-Dinitro-anthrachinon $C_{12}H_{11}N+C_{14}H_6O_6N_2$. In der Aufsicht schwarze, in der Durchsicht tiefbraune Blättchen oder Prismen (aus Xylol); ist gepulvert dunkelgrün. F: 243—244° (Zers.) (BÖRNSTEIN, SCHLIEWIENSKY, SZCZESNY-HEYL, *B.* **59**, 2815).

„Trithiodiphenylamin" $(C_{12}H_9NS_3)_x$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von 1 Mol Dischwefeldichlorid auf Diphenylamin in Benzol, zuletzt bei Siedetemperatur (ORLOW, *Z. Farbenind.* **20** [1928], 121; *C.* **1929** I, 3091). — Grünlichgelbes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure auf dem Wasserbad 2.2'-Dinitro-4.4'-dioxy-diphenyl-amin (?).

Diphenylstickstoffoxyd $C_{12}H_{10}ON = (C_6H_5)_2N:O$ s. bei N.N-Diphenyl-hydroxylamin, Syst. Nr. 1932 (vgl. E I 15, 4).

Methyldiphenylamin $C_{13}H_{13}N = (C_6H_5)_2N \cdot CH_3$ (H 180; E I 166). *B.* Beim Überleiten von Diphenylamin-Dampf und Methanol über Aluminiumoxyd bei 350—380° (MAILHE, DE GODON, *C. r.* **172**, 1419). Durch vorsichtiges Erwärmen von Diphenylamin mit 1,2 Mol p-Toluolsulfonsäuremethylester auf dem Wasserbad (FÖLDI, *B.* **55**, 1539). — *Darst.* Durch 10 Min. langes Erwärmen von Diphenylamin mit 1,5 Mol Dimethylsulfat ohne Lösungsmittel auf 100° (GIBSON, VINING, *Soc.* **123**, 835). — E: —7,55° (TIMMERMANS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **30**, 70; *C.* **1921** III, 289). Kp_{760}: 293,4° (T.); Kp_{10}: 145—145,5° (GI., V., *Soc.* **123**, 836); Kp_{11}: 142° (v. AUWERS, KRAUL, *Ph. Ch.* **116**, 458 Anm. 4). $D_4^{13,9}$: 1,0583; $D_4^{14,3}$: 1,0574; $D_4^{15,6}$: 1,0562 (v. AU., K., *Ph. Ch.* **116**, 458). $n_\alpha^{15,6}$: 1,6160; $n_{587,56}^{15,6}$: 1,6248; $n_\beta^{15,6}$: 1,6479; $n_\gamma^{15,6}$: 1,6707 (v. AU., K.); Brechungsindices bei 14,3° und 13,9°: v. AU., K. Ist mit Methanol und Alkohol nur begrenzt mischbar (F.). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine violette Färbung, die beim Erwärmen über Blau in Schwarz übergeht (CUMMING, *Soc.* **123**, 2458).

Gibt beim Erhitzen mit Arsentrichlorid auf 150—200° geringe Mengen 10-Chlor-9-methyl-9.10-dihydro-phenarsazin (Syst. Nr. 4720) und einen blauen Farbstoff (WIELAND, RHEINHEIMER, *A.* **423**, 18; BURTON, GIBSON, *Soc.* **1926**, 459). Liefert bei der Einw. von Tellurtetrachlorid in Äther 4.4'-Bis-methylanilino-diphenyltellurdichlorid (Syst. Nr. 1853) und andere Produkte (MORGAN, BURGESS, *Soc.* **1929**, 1105). Reagiert mit Tetranitromethan und Pyridin in siedendem Alkohol unter Bildung von Diphenylnitrosamin (SCHMIDT, FISCHER, D.R.P. 343249; *C.* **1922** II, 202; *Frdl.* **13**, 235). Bei der Umsetzung mit Dimethylsulfat (H 181) in siedendem Benzol oder bei 140—150° entsteht N-Methyl-diphenylamin-sulfonsäure-(4)(?) als Nebenprodukt (GIBSON, VINING, *Soc.* **123**, 839, 840).

Eisen(II)-cyanide: $2C_{13}H_{13}N + H_4Fe(CN)_6 + \frac{1}{4}C_2H_5 \cdot OH$. Gelbe Rhomben. Löslich in Wasser und Alkohol (CUMMING, *Soc.* **123**, 2461). — $C_{13}H_{13}N + H_4Fe(CN)_6 + 7H_2O$. Tafeln. Wird durch heißen absoluten Alkohol unverändert gelöst, durch siedendes Wasser zersetzt (C., *Soc.* **123**, 2458). Färbt sich beim Aufbewahren grün. — $C_{13}H_{13}N + 2H_4Fe(CN)_6$. Nadeln (aus Methanol). Mäßig löslich in Wasser, unlöslich in Äther (FÖLDI, *B.* **55**, 1540). Färbt sich beim Aufbewahren, namentlich am Licht, stark blau. — Chloroplatinat $2C_{13}H_{13}N + H_2PtCl_6$. Goldgelbe Nadeln. F: 207—209° (Zers.) (GIBSON, VINING, *Soc.* **123**, 836).

Dimethyldiphenylammoniumhydroxyd $C_{14}H_{17}ON = (C_6H_5)_2N(CH_3)_2 \cdot OH$ (H 181). *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht neben anderen Produkten bei längerer Einw. von 1 Mol Dimethylsulfat auf Diphenylamin in Toluol bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 3-stdg. Kochen von Diphenylamin mit 1,5 Mol Dimethylsulfat in Benzol (GIBSON, VINING, *Soc.* **123**, 833, 839). Zur Bildung des methylschwefelsauren Salzes aus Methyldiphenylamin und Dimethylsulfat (H 181) vgl. G., V., *Soc.* **123**, 839, 840. — Jodid $C_{14}H_{16}N \cdot I$. F: 163—164° (G., V.). — Chloroplatinat $2C_{14}H_{16}N \cdot Cl + PtCl_4$. Goldgelber Niederschlag. Zersetzt sich bei 180—182° (G., V.). — Verbindung des Jodids mit Jodoform $2C_{14}H_{16}N \cdot I + 3CHI_3$. Goldgelbe Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 98° zu einer dunkelorangeroten Flüssigkeit, die bei 100—102° grün wird und sich dann unter Aufschäumen zersetzt (STEINKOPF, BESSARITSCH, *J. pr.* [2] **109**, 245).

Äthyldiphenylamin $C_{14}H_{15}N = (C_6H_5)_2N \cdot C_2H_5$ (H 181). *B.* Bei der Einw. von Äthylbromid auf eine Lösung von Diphenylamin und Kaliumamid in flüssigem Ammoniak (WHITE, MORRISON, ANDERSON, *Am. Soc.* **46**, 967) oder auf Diphenylaminnatrium bei Zimmertemperatur (PICON, *C. r.* **175**, 1213; *Bl.* [4] **33**, 92). Beim Überleiten von Diphenylamin-Dampf und Alkohol über Aluminiumoxyd bei 350—380° (MAILHE, DE GODON, *C. r.* **172**, 1419). Bei längerem Erhitzen von Diphenylamin mit 1,5 Mol Diäthylsulfat (in Benzol?) auf 100° (GIBSON, VINING, *Soc.* **123**,

840). — Kp_{10}: 149,5—150° (G., V.). $D_4^{14,2}$: 1,0479; $n_\alpha^{14,2}$: 1,6025; $n_{587,56}^{14,2}$: 1,6105; $n_\beta^{14,2}$: 1,6314 (v. AUWERS, KRAUL, *Ph. Ch.* **116**, 458). — $C_{14}H_{15}N + HCl$. Nadeln (aus Salzsäure). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Äther (ELBS, *J. pr.* [2] **108**, 230). — $2\,C_{14}H_{15}N + H_2PtCl_6$. Goldgelbe Prismen. F: 166—169° (Zers.) (G., V., *Soc.* **123**, 841).

Allyldiphenylamin $C_{15}H_{15}N = (C_6H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Bei vorsichtigem Erhitzen von Diphenylamin mit Benzolsulfonsäure-allylester in Benzol (FÖLDI, *B.* **55**, 1540). — Gelbliches Öl. Kp: 320—325° (unter teilweiser Zersetzung). Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; mit Methanol und Alkohol nur begrenzt mischbar. — Wird bald nach der Destillation purpurrot. Gibt mit Salpetersäure eine intensive violette Färbung. — $C_{15}H_{15}N + H_4Fe(CN)_6$. Schwer löslich.

4-Diphenylamino-penten-(2) $C_{17}H_{19}N = (C_6H_5)_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CH:CH\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Diphenylamin auf 4-Brom-penten-(2) in Äther (I. G. Farbenind., D.R.P. 473215; *C.* **1929** I, 3037; *Frdl.* **16**, 2919). — Bräunliche Flüssigkeit. Kp_{10}: ca. 190°.

Triphenylamin $C_{18}H_{15}N = (C_6H_5)_3N$ (H 181; E I 166). *B.* Als Hauptprodukt beim Eintragen von Chlorbenzol in eine mit Petroläther verd. Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak (WHITE, *Am. Soc.* **45**, 783). Neben anderen Produkten beim Leiten von Nitrobenzol-Dampf und Wasserstoff über Manganoxyd oder Zinkoxyd bei 450—600° (SABATIER, FERNANDEZ, *C. r.* **185**, 243). — F: 126,4° (MCVICKER, MARSH, STEWART, *Soc.* **1926**, 18), 126,5—127° (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* **49**, 1102). Ultrarot-Absorptionsspektrum von festem Triphenylamin im Gebiet um 3 μ: SALANT, *Pr. nation. Acad. USA.* **12** [1926], 75, 78; von geschmolzenem Triphenylamin zwischen 0,6 und 2,2 μ: ELLIS, *Am. Soc.* **50**, 690; zwischen 1 und 12 μ: BELL, *Am. Soc.* **48**, 813, 815. Ultraviolett-Absorptionsspektrum von Lösungen in Alkohol und in konz. Schwefelsäure: LIFSCHITZ, Mitarb., *R.* **43**, 418. Luminescenz von Triphenylamin-Dampf bei Anregung durch Tesla-Entladungen: McV., M., ST., *Soc.* **1926**, 18. Schmelzdiagramm des Systems mit Diphenylamin (Eutektikum bei 43,6° und ca. 21% Triphenylamin): WHITE, *Am. Soc.* **45**, 783. Ebullioskopisches Verhalten in Tetrachloräthylen: WALDEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **29**, Nr. 23, S. 17; *C.* **1928** I, 166. Ein Gemisch mit 88—90% Tricyclohexylamin siedet unter 10 mm Druck konstant bei 192—193° (H., A., *Am. Soc.* **49**, 1102). Verzögert die Autoxydation von Acrolein (MOUREU, DUFRAISSE, BADOCHE, *C. r.* **183**, 410).

Triphenylamin gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz (aus Oxyd) in absol. Alkohol + konz. Salzsäure bei 50° und 3 Atm. Druck Tricyclohexylamin und geringe Mengen Dicyclohexylamin und Cyclohexan (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* **49**, 1102). Gibt beim Behandeln mit Natriumnitrit (vgl. H 181) und kalter alkoholischer Salzsäure 4-Nitro-triphenylamin und geringere Mengen 4-Nitroso-triphenylamin (PICCARD, *B.* **59**, 1655). Gibt in sehr verd. Tetrachlorkohlenstoff-Lösung mit 1 Mol Chromylchlorid eine blaugrüne Additionsverbindung, die bei sofortiger Zerlegung mit schwefliger Säure Triphenylamin regeneriert; bei Anwendung der doppelten Menge Chromylchlorid entsteht ein fast schwarzer Niederschlag, der durch schweflige Säure unter Bildung von N.N.N'.N'-Tetraphenyl-benzidin zerlegt wird (MADELUNG, REISS, HERR, *A.* **454**, 35). Über Bildung gefärbter Produkte durch Einw. von Silberperchlorat + Jod in Äther, Blei(IV)-oxyd + Pikrinsäure in Chloroform und Blei(IV)-acetat + Pikrinsäure in Eisessig vgl. WEITZ, SCHWECHTEN, *B.* **59**, 2314.

Kupplungsprodukte aus Anilin und acyclischen Polyoxy-Verbindungen.

[β-Oxy-äthyl]-anilin, β-Anilino-äthylalkohol $C_8H_{11}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ (H 182). *B.* Zur Bildung aus Anilin und β-Chlor-äthylalkohol (H 182) vgl. RINDFUSS, HARNACK, *Am. Soc.* **42**, 1725. Beim Erhitzen von Carbanilsäure-[β-chlor-äthylester] (S. 184) mit überschüssiger wäßriger oder besser alkoholischer Alkalilauge (ADAMS, SEGUR, *Am. Soc.* **45**, 789). — Isolierung durch Umsetzung mit Formaldehyd (s. u.) und Zerlegung des Oxazolidins mit Oxalsäure: BERGMANN, D.R.P. 383693; *C.* **1924** I, 1594; *Frdl.* **14**, 1422. — Kp_{30}: 188° (R., H.); Kp_{19}: 167—170° (A., S.). D_{20}^{25}: 1,1129; n_D^{20}: 1,5749 (A., S.). — Liefert beim Kochen mit Phosphorpentoxyd in Xylol 1.4-Diphenyl-piperazin (R., H., *Am. Soc.* **42**, 1725). Gibt beim Behandeln mit Chlorsulfonsäure in Tetrachloräthan unter Kühlung oder beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf dem Dampfbad β-Anilino-äthylschwefelsäure (S. 107) (SAUNDERS, *Soc.* **121**, 2671). Geht beim Behandeln mit Formaldehyd-Lösung in 3-Phenyl-oxazolidin (Syst. Nr. 4190) über (BERGMANN). Kondensation mit p-Chinon-monoxim und mit 2-Chlor-p-chinon-oxim-(4) in starker Schwefelsäure: CASSELLA & Co., D.R.P. 397814; *C.* **1924** II, 1407; *Frdl.* **14**, 771. Bei der Umsetzung mit Phenylsenföl erhält man je nach den Bedingungen N-[β-Oxy-äthyl]-N.N'-diphenyl-thioharnstoff (Syst. Nr. 1639) oder 2-Phenylimino-3-phenyl-thiazolidin (Syst. Nr. 4271) (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **44**, 2639; **47**, 1983).

[β-Phenoxy-äthyl]-anilin, [β-Anilino-äthyl]-phenyl-äther $C_{14}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Bei längerem Kochen von Anilin mit [β-Chlor-äthyl]-phenyl-äther mit oder ohne Zusatz von Natriumhydroxyd (CLEMO, PERKIN, *Soc.* **121**, 645). Durch Erwärmen von Anilin mit p-Toluolsulfonsäure-[β-phenoxy-äthylester] und Sodalösung auf dem Wasserbad unter Rühren (PEACOCK, BHATTACHARYA, RAO, *Soc.* **1929**, 1927). — Tafeln (aus Petroläther). F: 49—50° (CLEMO, PERKIN).

[β-Benzoyloxy-äthyl]-anilin, [β-Anilino-äthyl]-benzoat $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 182). Zur Konstitution vgl. SCHORIGIN, BELOW, *B.* **68** [1935], 833. — *B.* Beim Schütteln einer Lösung von [β-Chlor-äthyl]-anilin in Benzol mit Benzoylchlorid und Alkalilauge (CLEMO, PERKIN, *Soc.* **125**, 1810). — Prismen (aus Ligroin). F: 78°.

β.β'-Dianilino-diäthyläther $C_{16}H_{20}ON_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2O$. *B.* In geringer Menge neben 4-Phenyl-morpholin beim Erhitzen von β.β'-Dichlor-diäthyläther mit überschüssigem Anilin auf ca. 200° (CRETCHER, KOCH, PITTENGER, *Am. Soc.* **47**, 1174). — Tafeln (aus Alkohol). F: 115,5°.

Schwefelsäure-mono-[β-anilino-äthylester], β-Anilino-äthylschwefelsäure $C_8H_{11}O_4NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_3H$. *B.* Beim Kochen von Anilin mit Schwefelsäure-mono-[β-chlor-äthylester] und Bariumcarbonat (SAUNDERS, *Soc.* **121**, 2672). Aus [β-Oxy-äthyl]-anilin beim Behandeln mit Chlorsulfonsäure in Tetrachloräthan unter Kühlung mit Eiswasser oder beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf dem Dampfbad (S., *Soc.* **121**, 2671). — Blättchen (aus Alkohol). F: 206°. Löst sich in kaltem Alkohol zu 1—2%, in siedendem Alkohol zu ca. 5%. — Entfärbt Bromwasser. Geschwindigkeit der Hydrolyse durch siedendes Wasser und durch 0,2 n-Salzsäure bei 70° und bei Siedetemperatur: S. Wird durch verd. Alkalien bei 70° nicht hydrolysiert. — Ammoniumsalz. Blättchen. F: 132°. 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 15° 70 g. — Natriumsalz. Blättchen mit 1 H_2O. 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 15° 60 g. — Kaliumsalz. Blättchen. 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 15° 23 g.

Methyl-[β-oxy-äthyl]-anilin, β-Methylanilino-äthylalkohol $C_9H_{13}ON = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (H 182). *B.* Beim Erhitzen von Methylanilin mit Äthylenoxyd und wenig Wasser im Rohr auf ca. 100° (GABEL, *Bl.* [4] **41**, 937). — Gelbliche, ätzend schmeckende Flüssigkeit. D_0^0: 1,0145; D_0^{15}: 0,9995 (G.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Äther und Benzol, löslich in heißem Wasser (G.). Reagiert gegen Lackmus neutral (G.). — Liefert mit Chlorsulfonsäure in Tetrachloräthan β-Methylanilino-äthylschwefelsäure (S. 108) und andere Produkte (SAUNDERS, *Soc.* **121**, 2674).

Methyl-[β-isoamyloxy-äthyl]-anilin $C_{14}H_{23}ON = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_5H_{11}$. *B.* Bei 45-stdg. Erwärmen von Methyl-[β-brom-äthyl]-anilin (E I 156) mit Natriumisoamylat-Lösung (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **53**, 1407). — Flüssigkeit. Kp_{10}: 154—156°.

Methyl-[β-carvacryloxy-äthyl]-anilin, Carvacrol-[β-methylanilino-äthyläther] $C_{19}H_{25}ON = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Carvacrol mit Methyl-[β-brom-äthyl]-anilin und Kaliumcarbonat in Aceton (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **53**, 1403). — Ziemlich dickes Öl. Kp_{11}: 220—221°. — Das Hydrochlorid ist ölig; das Pikrat ist sehr leicht löslich in Alkohol und in alkoholhaltigem Äther.

Methyl-{β-[tetralyl-(6)-oxy]-äthyl}-anilin, 6-[β-Methylanilino-äthoxy]-tetralin $C_{19}H_{23}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **53**, 1403). — Krystalle. F: 52—53°. Kp_{14}: 257—258°. — Hydrochlorid. F: 163°. Löslich in Alkohol. — Pikrat. F: 122°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

$C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot$ [Tetralinring mit CH_2, CH_2, CH_2, CH_2]

Methyl-[β-(β-naphthoxy)-äthyl]-anilin, [β-Methylanilino-äthyl]-β-naphthyl-äther $C_{19}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Umsetzung von Methyl-[β-chlor-äthyl]-anilin mit β-Naphthol und Kaliumhydroxyd in Aceton (CLEMO, PERKIN, *Soc.* **121**, 649) oder von Methyl-[β-brom-äthyl]-anilin mit β-Naphthol und Kaliumcarbonat in Aceton (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **53**, 1401). — Tafeln (aus Methanol), Krystalle (aus Alkohol). F: 75° (v. B., K.), 73—75° (CL., P.). Siedet im Hochvakuum bei 200—205° (v. B., K.). Schwer löslich in Alkohol; löslich in überschüssigen verdünnten Säuren (v. B., K.). — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 150° (v. B., K.). — Chloroplatinat. Gelb. Zersetzt sich bei 128—129° (v. B., K.). Unlöslich in Wasser.

Methyl-[β-(2-oxy-phenoxy)-äthyl]-anilin, Brenzcatechin-mono-[β-methylanilino-äthyläther] $C_{15}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von Brenzcatechin und Methyl-[β-brom-äthyl]-anilin mit Kaliumcarbonat in Aceton oder mit Natriumäthylat-Lösung, neben Brenzcatechin-bis-[β-methylanilino-äthyläther] (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **53**, 1404, 1405). — Krystalle (aus starkem Alkohol). F: 71°. — Gibt ein öliges Acetylderivat. — Hydrochlorid. Färbt sich oberhalb 140° dunkel und schmilzt bei 195°. Schwer löslich in Wasser. — Pikrat. Orangefarbene Blättchen (aus Alkohol). F: 146°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Brenzcatechin - bis - [β - methylanilino - äthyläther] $C_{24}H_{28}O_2N_2$ = $[C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O]_2C_6H_4$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus starkem Alkohol). F: 90—91° (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* 53, 1404). — Hydrochlorid. Leicht löslich in Wasser. — Pikrat. Gelbes Pulver. F: 103°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Schwefelsäure - mono - [β-methylanilino-äthylester], β - Methylanilino - äthylschwefelsäure $C_9H_{13}O_4NS$ = $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_3H$. *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von β-Methylanilino-äthylalkohol mit Chlorsulfonsäure in Tetrachloräthan (SAUNDERS, *Soc.* 121, 2674). — Krystalle (aus Alkohol). F: 193°.

Methyl - [β - phenylmercapto - äthyl] - anilin, [β - Methylanilino - äthyl] - phenyl - sulfid $C_{15}H_{17}NS$ = $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Thiophenol und Methyl-[β-brom-äthyl]-anilin in alkoholisch-alkalischer Lösung (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* 53, 1406). — Fast geruchloses Öl. Erstarrt auch bei starker Abkühlung nicht. Kp_{14}: 222—224°. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 155°. Schwer löslich in Alkohol.

Methyl - [β - rhodan - äthyl] - anilin, [β - Methylanilino - äthyl] - rhodanid $C_{10}H_{12}N_2S$ = $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CN$. *B.* Beim Kochen von Methyl-[β-brom-äthyl]-anilin mit wäßrig-alkoholischer Kaliumrhodanid-Lösung (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* 53, 1408). — Gelbliche, fast geruchlose Flüssigkeit. Kp_{10}: 186°.

Dimethyl-[β-isoamyloxy-äthyl]-phenyl-ammoniumhydroxyd $C_{15}H_{27}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_5H_{11}$. *B.* Das Jodid entsteht aus Methyl-[β-isoamyloxy-äthyl]-anilin und Methyljodid (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* 53, 1407). — Bei der Zersetzung des Jodids durch Alkali erhält man Methyl-[β-isoamyloxy-äthyl]-anilin und geringe Mengen eines nicht näher beschriebenen stickstofffreien Äthers. — $2C_{15}H_{26}ON \cdot Cl + PtCl_4$. Zersetzt sich bei 166°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Dimethyl - [β - carvacryloxy - äthyl] - phenyl - ammoniumhydroxyd, Hydroxymethylat des Methyl-[β-carvacryloxy-äthyl]-anilins $C_{20}H_{29}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Das Jodid entsteht aus Methyl-[β-carvacryloxy-äthyl]-anilin und Methyljodid (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* 53, 1403). — Bei der Zersetzung des Jodids durch siedende wäßrige Alkalilauge entstehen Vinylcarvacryläther, Dimethylanilin und Methyl-[β-carvacryloxy-äthyl]-anilin. — $2C_{20}H_{28}ON \cdot Cl + PtCl_4$. F: 90°. Leicht löslich in heißem Wasser.

Dimethyl-{β-[tetralyl-(6)-oxy]-äthyl}-phenyl-ammoniumhydroxyd, Hydroxymethylat des Methyl - {β - [tetralyl - (6) - oxy] - äthyl} - anilins $C_{20}H_{27}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_{10}H_{11}$. *B.* Das Jodid entsteht aus Methyl-{β-[tetralyl-(6)-oxy]-äthyl}-anilin und Methyljodid (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* 53, 1404). — Bei der Zersetzung des Jodids mit siedender Alkalilauge bilden sich Vinyl-tetralyl-(6)-äther, Dimethylanilin und Methyl-{β-[tetralyl-(6)-oxy]-äthyl}-anilin. — Jodid $C_{20}H_{26}ON \cdot I$. Krystallpulver (aus Alkohol + Äther). F: 123°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther.

Dimethyl - [β - (β - naphthoxy) - äthyl] - phenyl-ammoniumhydroxyd, Hydroxymethylat des Methyl-[β-(β-naphthoxy)-äthyl]-anilins $C_{20}H_{23}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_{10}H_7$. *B.* Das Jodid entsteht aus Methyl-[β-(β-naphthoxy)-äthyl]-anilin und Methyljodid auf dem Wasserbad (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* 53, 1401). — Bei der Zersetzung des Jodids durch siedende ca. 15%ige Natronlauge bilden sich Vinyl-β-naphthyl-äther, Dimethylanilin und Methyl-[β-(β-naphthoxy)-äthyl]-anilin. — Jodid $C_{20}H_{22}ON \cdot I$. Krystalle (aus Wasser). F: 137°. Schwer löslich in Wasser.

Dimethyl-[β-(2-oxy-phenoxy)-äthyl]-phenyl-ammoniumhydroxyd, Hydroxymethylat des Brenzcatechin-mono-[β-methylanilino-äthyläthers] $C_{16}H_{21}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Brenzcatechin-mono-[β-methylanilino-äthyläther] und Methyljodid (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* 53, 1405). — Das Jodid gibt beim Kochen mit Alkalilauge überwiegend Brenzcatechin-monovinyläther und Dimethylanilin. — Jodid $C_{16}H_{20}O_2N \cdot I$. Blättchen (aus Wasser). F: 135°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Bis-hydroxymethylat des Brenzcatechin-bis-[β-methylanilino-äthyläthers] $C_{26}H_{36}O_4N_2$ = $[C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O]_2C_6H_4$. *B.* Das Dijodid entsteht aus Brenzcatechin-bis-[β-methylanilino-äthyläther] und Methyljodid (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* 53, 1405). — Bei der Zersetzung des Dijodids durch siedende Alkalilaugen erhält man Brenzcatechin-divinyläther, Dimethylanilin und Brenzcatechin-bis-[β-methylanilino-äthyläther]. — Dijodid $C_{26}H_{34}O_2N_2I_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 96°.

Dimethyl-[β-phenylmercapto-äthyl]-phenyl-ammoniumhydroxyd, Hydroxymethylat des Methyl-[β-phenylmercapto-äthyl]-anilins $C_{16}H_{21}ONS$ = $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_5$. *B.* Das Jodid entsteht aus Methyl-[β-phenylmercapto-äthyl]-anilin und Methyljodid (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* 53, 1407). — Das Jodid wird durch siedende Alkalilaugen überwiegend in Vinyl-phenyl-sulfid und Dimethylanilin gespalten. — $2C_{16}H_{20}NS \cdot Cl + PtCl_4$. Schuppen (aus Wasser). F: 155°.

Dimethyl-[β-rhodan-äthyl]-phenyl-ammoniumhydroxyd, Hydroxymethylat des Methyl-[β-rhodan-äthyl]-anilins $C_{11}H_{16}ON_2S = C_6H_5\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$. *B.* Das Jodid entsteht aus Methyl-[β-rhodan-äthyl]-anilin und Methyljodid (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **53**, 1408). — Das Jodid zersetzt sich beim Kochen mit Alkali unter Bildung von Dimethylanilin, Schwefel und schwefelhaltigen Produkten. — Jodid $C_{11}H_{15}N_2S\cdot I$. Krystalle. F: 137—138°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Äthyl-[β-oxy-äthyl]-anilin, β-Äthylanilino-äthylalkohol $C_{10}H_{15}ON = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ (H 183). *B.* Beim Erhitzen von Äthylanilin und Äthylenoxyd im Rohr auf ca. 100°, zweckmäßig unter Zusatz von wenig Wasser (GABEL, *Bl.* [4] **41**, 938). — Kp_{750}: 269—271°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton; schwer löslich in Säuren. — Färbt sich allmählich gelb; oxydiert sich an der Luft unter Blaufärbung. — Schmeckt ätzend.

Äthyl-[β-phenoxy-äthyl]-anilin, „β-Phenoxy-diäthylanilin" $C_{16}H_{19}ON = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Bei längerem Kochen von [β-Chlor-äthyl]-phenyl-äther mit Äthylanilin (CLEMO, PERKIN, *Soc.* **121**, 645). Beim Erwärmen von Äthylanilin mit p-Toluolsulfonsäure-[β-phenoxy-äthylester] und Sodalösung auf dem Wasserbad unter Rühren (PEACOCK, BHATTACHARYA, RAO, *Soc.* **1929**, 1927). — Kp_{17}: 212—213° (PEA., BH., R.). — Gibt beim Behandeln mit Natriumnitrit und Salzsäure N-Äthyl-N-[β-phenoxy-äthyl]-4-nitroso-anilin (C., PER.).

Schwefelsäure-mono-[β-äthylanilino-äthylester], β-Äthylanilino-äthylschwefelsäure $C_{10}H_{15}O_4NS = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen von β-Äthylanilino-äthylalkohol mit Chlorsulfonsäure in Tetrachloräthan oder mit konz. Schwefelsäure auf dem Dampfbad (SAUNDERS, *Soc.* **121**, 2673, 2674). — Krystalle (aus Alkohol). F: 208°. — Gibt beim Behandeln mit Natriumnitrit und Salzsäure bei 0—5° β-[N-Äthyl-4-nitroso-anilino]-äthylschwefelsäure.

Bis-[β-oxy-äthyl]-anilin $C_{10}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot OH)_2$ (H 183; E I 167). *B.* Neben [β-Oxy-äthyl]-anilin beim Kochen von Anilin mit β-Chlor-äthylalkohol und wasserfreiem Natriumcarbonat (RINDFUSS, HARNACK, *Am. Soc.* **42**, 1725), besser durch Kochen von Anilin mit β-Chlor-äthylalkohol unter langsamem Zusatz von 10%iger Natronlauge (ADKINS, SIMINGTON, *Am. Soc.* **47**, 1688). Durch Erwärmen von Anilin mit 2 Mol Äthylenoxyd im Rohr auf 80—90° (GABEL, *B.* **58**, 578). — Krystalle (aus Alkohol). F: 58° (G.), 53,5—54° (R., H.). Kp_{15}: 228° (R., H.). Leicht löslich in Äther, Benzol, Alkohol und Aceton, schwerer in kaltem Wasser (G.). — Umwandlung in 4-Phenyl-morpholin (Syst. Nr. 4190; H **27**, 6) erfolgt auch beim Erhitzen unter 190—250 mm Druck auf 200° (A., S., *Am. Soc.* **47**, 1688) und beim Kochen mit Phosphorpentoxyd in Xylol (R., H.). — Chloroplatinat $2C_{10}H_{15}O_2N + H_2PtCl_6$. Gelbe Nadeln. F: 150—152° (Zers.) (G.). — Pikrat. Gelbe Krystalle. F: 118° (G.).

[γ-Oxy-propyl]-anilin, γ-Anilino-propylalkohol $C_9H_{13}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot [CH_2]_3\cdot OH$. *B.* Neben geringeren Mengen Bis-[γ-oxy-propyl]-anilin beim Kochen von Anilin mit Trimethylenchlorhydrin und wasserfreiem Natriumcarbonat (RINDFUSS, HARNACK, *Am. Soc.* **42**, 1723) und beim Erwärmen von Anilin mit Benzoesäure-[γ-brom-propylester] und nachfolgenden Kochen mit wäßrig-alkoholischer Alkalilauge (v. BRAUN, BRAUNSDORF, *B.* **54**, 691). Aus Carbanilsäure-[γ-chlor-propyl]-ester (S. 184) beim Erhitzen mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge (PIERCE, ADAMS, *Am. Soc.* **45**, 794). — Fast farblose Flüssigkeit. Kp_{30}: 192° (R., H.); $Kp_{20,5}$: 180,5°; Kp_5: 154° (P., A.); Kp_{10}: 173—180° (v. B., B.). D_4^{19}: 1,073 (v. B., B.); D_{20}^{20}: 1,073; n_D^{18}: 1,568 (P., A.); D^{26}: 1,063; n_D^{20}: 1,502 (R., H.). — Liefert beim Kochen mit Phosphorpentoxyd in Xylol 1.2.3.4-Tetrahydro-chinolin (R., H., *Am. Soc.* **42**, 1723). Reagiert nicht mit Acetaldehyd in Äther in Gegenwart von Kaliumcarbonat (v. B., B.). Liefert eine ölige Nitrosoverbindung (v. B., B.). — Pikrolonat. F: 165° (v. B., B.).

Dimethyl-[γ-oxy-propyl]-phenyl-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot [CH_2]_3\cdot OH$. — Jodid $C_{11}H_{18}ON\cdot I$. *B.* Beim Behandeln von [γ-Oxy-propyl]-anilin mit Methyljodid und Alkali (v. BRAUN, BRAUNSDORF, *B.* **54**, 692). Tafeln (aus Alkohol). F: 135°.

[β-Oxy-äthyl]-[γ-oxy-propyl]-anilin $C_{11}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei 6-stdg. Erwärmen von [γ-Oxy-propyl]-anilin mit Äthylenoxyd in Gegenwart einer Spur Wasser in Chloroform auf 50° (v. BRAUN, BRAUNSDORF, *B.* **54**, 693). — Sehr dickes Öl. Kp_9: 220—225°. D_4^{17}: 1,099. — Liefert bei 6—8-stdg. Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 160—165° N-Phenyl-homomorpholin $C_6H_5\cdot N{<}{CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2 \text{——} CH_2}{>}O$ (Syst. Nr. 4190). — Pikrat $C_{11}H_{17}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 102°.

Bis-[γ-oxy-propyl]-anilin $C_{12}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH)_2$. *B.* s. o. bei [γ-Oxy-propyl]-anilin. — Sehr dickes gelbliches Öl. Kp_{25}: 241—242° (RINDFUSS, HARNACK, *Am. Soc.* **42**, 1723); Kp_{10}: ca. 240—245° (v. BRAUN, BRAUNSDORF, *B.* **54**, 693). D^{26}: 1,097;

n_D^{21}: 1,565 (R., H.). — Gibt beim Kochen mit Phosphorpentoxyd in siedendem Xylol Julolidin (Syst. Nr. 3073; vgl. E I 20, 133) (R., H., *Am. Soc.* 42, 1724). — Pikrat $C_{12}H_{19}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 108° (v. B., B.).

[β-Oxy-isobutyl]-anilin, Anilino-tert.-butylalkohol $C_{10}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von Isobutylenoxyd mit 5 Mol Anilin im Rohr auf 150—170° (GABEL, *Ukr. Chemič. Ž.* 1, 403; *C.* 1926 I, 626). — Bitter schmeckende Krystalle (aus Petroläther). Rhombisch. F: 56—57°. Siedet von 264° bis 272°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol, schwer in kaltem Wasser. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Äther). F: 172—173°. Leicht löslich in Wasser. — Chloroplatinat $2C_{10}H_{15}ON + H_2PtCl_6$. Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 163° (Zers.). Löst sich in heißem Wasser unter teilweiser Zersetzung. — Pikrat $C_{10}H_{15}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe rhombische Nadeln. F: 144,5°.

Bis-[β-oxy-isobutyl]-anilin $C_{14}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot N[CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH]_2$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen von Isobutylenoxyd mit $^1/_2$ Mol Anilin im Rohr auf 175° (GABEL, *Ukr. Chemič. Ž.* 1, 405; *C.* 1926 I, 626). — Rhombische Krystalle (aus Alkohol). F: 121—122°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther und heißem Wasser. — Chloroplatinat $2C_{14}H_{23}O_2N + H_2PtCl_6$. Orangefarbene Krystalle. F: 152° (Zers.). Löslich in Wasser. — Pikrat $C_{14}H_{23}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen. F: 117—119°. [JACOBSHAGEN]

Kupplungsprodukte aus Anilin und acyclischen oder isocyclischen Oxo-Verbindungen.

a) Derivate von Monooxo-Verbindungen.

Anilinomethansulfinsäure, Methylanilin-ω-sulfinsäure $C_7H_9O_2NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot SO_2H$. *B.* Salze der Anilinomethansulfinsäure entstehen durch Einw. von Anilin auf freie Oxymethansulfinsäure (E II 1, 642) in Äther oder auf deren Zinksalz in Wasser (BAZLEN, *B.* 60, 1478). — Zinksalz $Zn(C_7H_8O_2NS)_2 + 4H_2O$. Krystalle. Gibt das Krystallwasser beim Erhitzen im Stickstoffstrom auf 100—105° oder im Vakuum auf 80—85° ab. Reduziert schwach angesäuerte Indigodisulfonsäure-Lösung schon in der Kälte. — Anilinsalz $C_6H_7N + C_7H_9O_2NS$. F: 106°.

Methylendianilin, Dianilinomethan $C_{13}H_{14}N_2 = (C_6H_5 \cdot NH)_2CH_2$ (H 184; E I 168). Gibt beim Erwärmen mit Anilin und Anilinhydrochlorid in Wasser auf 95° neben 4.4'-Diamino-diphenylmethan (vgl. H 185) geringe Mengen 2.4'-Diamino-diphenylmethan (KING, *Soc.* 117, 988).

Polymeres Methylenanilin $(C_7H_7N)_x = (C_6H_5 \cdot N:CH_2)_x$ (H 186). Liefert beim Erhitzen mit Schwefel im Rohr auf 180—300° als Hauptprodukt N.N'-Diphenyl-thioharnstoff (BRUNI, LEVI, *G.* 54, 405). Gibt beim Kochen mit Schwefel in Anilin 2-Anilino-benzthiazol und geringere Mengen Benzthiazol (B., L., *G.* 54, 408).

[β-Nitro-äthyliden]-anilin, Nitroacetaldehyd-anil $C_8H_8O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH_2 \cdot NO_2$ (H 188). Beim Zufügen von Bromwasser zu einer Lösung in verd. Natronlauge unter Eiskühlung entsteht [β-Brom-β-nitro-äthyliden]-anilin (WIELAND, JUNG, *A.* 445, 91).

[β-Brom-β-nitro-äthyliden]-anilin, Bromnitroacetaldehyd-anil $C_8H_7O_2N_2Br = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CHBr \cdot NO_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. Entsteht ferner neben anderen Produkten bei der Umsetzung von α.β.γ.γ.γ'.γ'-Hexabrom-α.γ.γ'-trinitro-isovaleriansäure mit Anilin in Alkohol oder Äther (WIELAND, JUNG, *A.* 445, 89). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 156°. Ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Bildet mit Alkalien gelbe Salze. Beim Erhitzen der alkalischen Lösung tritt Isonitrilgeruch auf. Wird durch siedende 2n-Salzsäure in Ameisensäure, Anilin und Bromnitromethan gespalten.

Isopropyliden-anilin, Aceton-anil $C_9H_{11}N = C_6H_5 \cdot N:C(CH_3)_2$ (vgl. H 189). Eine von KNOEVENAGEL (*B.* 54, 1724; 56, 2416; KN., BÄHR, *B.* 55, 1918) durch Erhitzen von Anilin mit Aceton in Gegenwart von Jod erhaltene, als Aceton-anil angesehene Verbindung wurde als 2.2.4-Trimethyl-1.2-dihydro-chinolin (Syst. Nr. 3073) erkannt (REDDELIEN, THURM, *B.* 65 [1932], 1511, 1514; CLIFFE, *Soc.* 1933, 1327; MURRAY, SHORT, STANSFIELD, *Am. Soc.* 55 [1933], 2805). Damit ist auch die Konstitution der auf analoge Weise erhaltenen, im Hauptwerk als Aceton-anil beschriebenen Präparate von ENGLER, HEINE (*B.* 6 [1873], 642), PAULY (*A.* 187 [1877], 222) und RIEHM (*A.* 238 [1887], 4, 10) fraglich geworden. Dagegen ist das Präparat von CLAISEN (*B.* 29 [1896], 2932), für das der Siedepunkt 195° angegeben wird, wahres Aceton-anil gewesen (vgl. RE., TH., *B.* 65, 1515).

Methyläthylketon-anil $C_{10}H_{13}N = C_6H_5 \cdot N:C(CH_3) \cdot C_2H_5$. Das von KNOEVENAGEL, (*B.* 54, 1730) aus Methyläthylketon und Anilin in Gegenwart von Jod erhaltene, als Methyläthylketon-anil angesehene Produkt wurde als 2-Methyl-2.4-diäthyl-1.2-dihydro-chinolin (Syst. Nr. 3073) erkannt (CLIFFE, *Soc.* 1933, 1328, 1330).

Isobutyliden-anilin, Isobutyraldehyd-anil $C_{10}H_{13}N = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH(CH_3)_2$ (H 190). Zersetzt sich beim Leiten der Dämpfe über auf 430° erhitztes Nickel unter Bildung von Benzol, Isobutyronitril, Anilin, Wasserstoff, Ammoniak und anderen Produkten (MAILHE, *Bl.* [4] 27,

233; *A. ch.* [9] **13**, 198). Bei der Einw. von 1 Mol Brom in Benzol oder Schwefelkohlenstoff auf eine äther. Lösung von Isobutyliden-anilin und Zersetzung des Reaktionsprodukts (Blättchen aus Alkohol + Äther) mit verd. Salzsäure entstehen α-Brom-isobutyraldehyd, Anilin sowie wenig Isobutyraldehyd (?) und 4-Brom-anilin (BERG, *Bl.* [4] **37**, 638).

Isoamyliden-anilin, Isovaleraldehyd-anil $C_{11}H_{15}N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (H 190; E I 168). Zersetzt sich beim Leiten der Dämpfe über auf 430° erhitztes Nickel unter Bildung von Benzol, Isovaleronitril, Anilin, Wasserstoff und anderen Produkten (MAILHE, *Bl.* [4] **27**, 233; *A. ch.* [9] **13**, 199).

Phenylisocyanid, Phenylcarbylamin, Benzoisonitril $C_7H_5N = C_6H_5\cdot NC$ (H 191; E I 168). *B.* Beim Erhitzen von Diphenylacetaldoxim-N-phenyläther (S. 118) (BURKHARDT, LAPWORTH, WALKDEN, *Soc.* **127**, 2460). In geringer Menge neben anderen Produkten bei der thermischen Zersetzung von N-Oxy-N-phenyl-N′-aryl-formamidinen (Syst. Nr. 1932) (INGOLD, *Soc.* **125**, 96, 97, 98; vgl. BU., LA., ROBINSON, *Soc.* **127**, 2234). — $D_4^{18,1}$: 0,9823; $n_\alpha^{18,1}$: 1,5224; $n_{587,56}^{18,1}$: 1,5283; $n_\beta^{18,1}$: 1,5421 (v. AUWERS, *B.* **60**, 2138).

Phenylisocyanid liefert beim Behandeln mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Alkohol Formanilidoxim, in feuchtem Aceton Diphenylformamidin (PASSERINI, *G.* **57**, 454). Diphenylformamidin entsteht auch bei der Einw. von Chlorwasserstoff in feuchtem Aceton oder Methyläthylketon oder von Pikrinsäure, Benzoesäure, Milchsäure, Salicylsäure oder Mandelsäure in feuchtem Äther (P., *G.* **52** II, 252—256). Phenylisocyanid liefert mit Phenol auf dem Wasserbad [2-Oxy-phenyl]-glyoxal-dianil (S. 130) (P., *G.* **54**, 639), mit β-Naphthol in siedendem Alkohol [2-Oxy-naphthyl-(1)]-glyoxal-dianil (S. 133) (P., *R. A. L.* [5] **32** II, 165; *G.* **54**, 187) und mit 2.7-Dioxy-naphthalin in siedendem Alkohol [2.7-Dioxy-naphthyl-(1)]-glyoxal-dianil (P., *G.* **54**, 637). Bei mehrtägigem Kochen mit α-Naphthol in Benzol entstehen 3-Phenylimino-2.2-dianilino-6.7-benzo-cumaran (Syst. Nr. 2482) und andere Produkte (P., *G.* **55**, 557).

Phenylisocyanid gibt mit Chloralhydrat in Äther unter Kühlung β.β.β-Trichlor-milchsäureanilid und reagiert analog mit Butyrchloralhydrat (PASSERINI, *G.* **52** I, 433, 435) und mit α.α-Dichlor-aceton + Wasser (P., *G.* **54**, 539). Bei der Umsetzung von Phenylisocyanid mit Pernitroso-l-menthon (E II 7, 41) in wenig feuchtem Äther entsteht ein rechtsdrehendes p-Menthanol-(3)-carbonsäure-(3)-anilid (S. 256) neben geringen Mengen einer isomeren Verbindung $C_{17}H_{25}O_2N$ vom Schmelzpunkt 134—136° (P., *G.* **55**, 724). Bei längerem Aufbewahren eines Gemisches mit Pernitrosocampher (E II 7, 99) erhält man das Anilid einer rechtsdrehenden Bornylen-carbonsäure-(2) (S. 151) (P., *G.* **54**, 542). 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) addiert Phenylisocyanid in siedendem Alkohol unter Bildung von α-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-glyoxal-α′-anil (S. 133) (P., *G.* **56**, 367); in analoger Reaktion bildet sich aus 2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-anil und Phenylisocyanid [2-Oxy-naphthyl-(1)]-glyoxal-dianil (P., *G.* **54**, 670); analog verläuft auch die Reaktion mit Salicylaldehyd-anil (P., *G.* **54**, 670).

Phenylisocyanid liefert beim Aufbewahren mit Acetaldehyd und Eisessig α-Acetoxy-propionsäure-anilid (PASSERINI, *G.* **54**, 534) und reagiert analog z. B. mit Aceton, Chloraceton oder Methyläthylketon + Eisessig, mit Aceton + Salicylsäure, mit Chloraceton, Benzil oder Benzaldehyd + Benzoesäure (P., *G.* **51** II, 183, 185, 187; **54**, 531—539). In gleicher Weise verläuft die Reaktion mit cyclischen Oxo-Verbindungen und Säuren; so erhält man z. B. aus Cyclohexanon, Benzoesäure und Phenylisocyanid in Äther 1-Benzoyloxy-cyclohexan-carbonsäure-(1)-anilid (P., *G.* **53**, 413). Beim Aufbewahren von Phenylisocyanid mit Lävulinsäure in Äther entsteht γ-Valerolacton-γ-carbonsäure-anilid (P., *G.* **53**, 332).

Keten-anil $C_8H_7N = C_6H_5\cdot N:C:CH_2$. *B.* Beim Einleiten von mit Stickstoff verd. Keten in eine Suspension von Triphenylphosphin-phenylimid in Petroläther bei —20° (STAUDINGER, HAUSER, *Helv.* **4**, 894). — Leicht bewegliche Flüssigkeit. Erstarrt bei ca. —40° zu einer Krystallmasse. $Kp_{0,1}$: 35°. Riecht stechend, zu Tränen reizend. Löslich in Petroläther. — Polymerisiert sich bei höherer Temperatur, auch im Vakuum, sehr rasch, beim Aufbewahren unter Luftabschluß nach ca. 12 Stdn. zu einem schwarzen, amorphen Produkt. Ist in Lösung etwas beständiger. Geht in verd. Salzsäure langsam, in konz. Salzsäure sofort in Acetanilid über. Lagert Methyljodid an. Gibt mit Anilin N.N′-Diphenyl-acetamidin. Reagiert mit Phenylhydrazin.

Dimethylketen-anil $C_{10}H_{11}N = C_6H_5\cdot N:C:C(CH_3)_2$. *B.* Aus Triphenylphosphin-phenylimid und Dimethylketen in Chloroform in Stickstoff-Atmosphäre bei —80° (STAUDINGER, HAUSER, *Helv.* **4**, 893). — Schwach gelbgrüne Flüssigkeit. Riecht unangenehm stechend und reizt zu Tränen. Kp_{12}: 98—100°. — Ist an der Luft beständig. Gibt mit konz. Salzsäure Isobuttersäure-anilid.

Mesityloxyd-anil $C_{12}H_{15}N = C_6H_5\cdot N:C(CH_3)\cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Durch Kondensation von Anilin mit Mesityloxyd in Abwesenheit von Katalysatoren (REDDELIEN, THURM, *B.* **65** [1932], 1513). — Gelbliches Öl. Kp_{16}: 125°. — Wird durch Salzsäure leicht in Anilin und Mesityloxyd gespalten.

Cyclohexanon-anil $C_{12}H_{15}N = C_6H_5\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH_2$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von Cyclohexanon mit Anilin in Gegenwart von Zinkchlorid-Anilin auf 155° (REDDELIEN, MEYN, *B.* 53, 353). — Hellgelbes Öl. Kp_{19}: 138—142°. — Färbt sich beim Aufbewahren an der Luft rot. Kondensiert sich bei kurzem Erhitzen mit wenig Anilin-hydrochlorid auf 200° unter Anilinabspaltung zu 1-[Δ^1-Cyclohexenyl]-cyclohexanon-(2)-anil (s. u.).

Hexahydrobenzylidenanilin, Hexahydrobenzaldehyd-anil $C_{13}H_{17}N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_{11}$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Hexahydrobenzaldehyd und Anilin (SKITA, WULFF, *B.* 59, 2687). — Kp_{70}: 179°. — Liefert beim Erwärmen mit Brenztraubensäure in Alkohol auf dem Wasserbad 2-Cyclohexyl-cinchoninsäure, geringe Mengen einer in Benzol sehr schwer löslichen Verbindung vom Schmelzpunkt 230° und harzige Produkte.

1.2.2.3-Tetramethyl-1-dianilinomethyl-cyclopentan $C_{22}H_{30}N_2 =$ $(C_6H_5\cdot NH)_2CH\cdot C(CH_3)<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 —— CH_2}{C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_3}$. Optisch-aktive Form. *B.* Durch Reduktion von [d-Campholsäure]-N.N'-diphenyl-amidin (S. 150) mit Natrium und Alkohol (RUPE, LÄUGER, *Helv.* 3, 283). — Blättchen (aus Alkohol). F: 76—77°. — Liefert bei der Wasserdampfdestillation aus schwefelsaurer Lösung rechtsdrehenden 1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentan-aldehyd-(1) (E II 7, 45).

Pulegon-anil $C_{16}H_{21}N = CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 ——— CH_2}{CH_2\cdot C(:N\cdot C_6H_5)}>C:C(CH_3)_2$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Pulegon (E II 7, 79) mit Anilin in Gegenwart von Zinkchlorid-Anilin auf 160—180° (REDDELIEN, MEYN, *B.* 53, 350). — Gelbes Öl. Kp_{13}: 148—152°. Färbt sich an der Luft rot. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird bei Zugabe eines Tropfens verd. Salpetersäure tiefblau.

Dihydrocarvon-anil $C_{16}H_{21}N = CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 ——— CH_2}{C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH_2}>CH\cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Dihydrocarvon (E II 7, 81) mit Anilin in Gegenwart von Zinkchlorid-Anilin auf 160—180° (REDDELIEN, MEYN, *B.* 53, 351). — Gelbes Öl. Kp_{15}: 170—171°. — Färbt sich an der Luft bald braun. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird bei Zugabe von Salpetersäure blau.

[d-Campher]-anil $C_{16}H_{21}N$, s. nebenstehende Formel (E I 168). Zur Konstitution vgl. LIPP, STUTZINGER, *B.* 65 [1932], 246; SCHREIBER, SHRINER, *Am. Soc.* 57 [1935], 1447. — Zur Bildung aus Anilin und d-Campher vgl. v. BRAUN, *A.* 472, 80. — $Kp_{0,8}$: 140° (v. B.). $[\alpha]_D^{14}$: +9,5° (Alkohol; p = 9) (v. B.).

$H_2C—C(CH_3)—C:N\cdot C_6H_5$
$\quad | \quad C(CH_3)_2 \quad |$
$H_2C—CH——CH_2$

1-[Δ^1-Cyclohexenyl]-cyclohexanon-(2)-anil $C_{18}H_{23}N =$ $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot C(:N\cdot C_6H_5)}{CH_2 ——— CH_2}>CH\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH_2$. Zur Konstitution vgl. REESE, *B.* 75 [1942], 384, 387. — *B.* Neben wenig Cyclohexanon-anil bei $^3/_4$-stdg. Erhitzen von Cyclohexanon mit Anilin in Gegenwart von Zinkchlorid-Anilin auf 160—180° (REDDELIEN, MEYN, *B.* 53, 354). Durch kurzes Erhitzen von Cyclohexanon-anil in Gegenwart von Anilinhydrochlorid auf 200° (REDD., M.). — Gelbes Öl. Kp_{18}: 212—214° (REDD., M.). — Wird beim Erwärmen mit Salzsäure in Anilin und 1-[Δ^1-Cyclohexenyl]-cyclohexanon-(2) gespalten (REDD., M.). Beim Erhitzen in Gegenwart von Anilinhydrochlorid über 200° entsteht ein bei 14 mm zwischen 240° und 250° siedendes öliges Anil (REDD., M.).

α-Anilino-benzylsulfonsäure $C_{13}H_{13}O_3NS = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot SO_3H$ (H 193; E I 169; s. a. H 194). — Guanidinsalz $C_{13}H_{13}O_3NS + CH_5N_3$. *B.* Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine wäßr. Lösung äquimolekularer Mengen Anilin, Benzaldehyd und Guanidindicarbonat (EKELEY, SWISHER, *R.* 48, 1054). Aus dem bei der Umsetzung von Benzylidenanilin mit $NaHSO_3$ oder von Benzaldehydnatriumdisulfit mit Anilin entstehenden Natriumsalz und Guanidindicarbonat in Wasser (E., Sw., *R.* 48, 1052). Krystalle. F: 143°. Enthält Krystallwasser, das im Exsiccator leicht abgegeben wird. Wird durch siedende verdünnte Säuren in Benzylidenanilin, das entsprechende Guanidinsalz und Schwefeldioxyd gespalten. Bei der Einw. von verd. Alkalilaugen entstehen Benzaldehyd, Anilin und Guanidin.

[α-Amino-benzyl]-anilin, α-Anilino-benzylamin $C_{13}H_{14}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(NH_2)\cdot C_6H_5$. Die von BERNTHSEN, SZYMANSKI (*B.* 13 [1880], 918; H 194) so formulierte Verbindung ist unverändertes N-Phenyl-benzamidin gewesen (KIRSSANOW, IWASCHTSCHENKO, *Bl.* [5] 2 [1935], 1944; vgl. a. PYMAN, *Soc.* 123, 3365).

[2.4.6-Trinitro-α-oxy-benzyl]-anilin, „2.4.6-Trinitro-benzaldehyd-anilin" $C_{13}H_{10}O_7N_4$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-benzaldehyd und Anilin in siedendem, ca. 90%igem Alkohol (LOWY, BALZ, *Am. Soc.* **43**, 344). — Rote Tafeln. F: 86°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — Zerfällt an der Luft in die Ausgangsstoffe. Liefert beim Behandeln mit Eisessig 1-Oxy-4.6-dinitro-2.3-diphenyl-benztriazolin (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 3800) (L., B.; SECAREANU, *Bl.* [4] **53** [1933], 1021; S., LUPAS, *J. pr.* [2] **140** [1934], 235).

NO_2; $O_2N \cdot$ [Benzolring] $-N(C_6H_5)-$, $-N(OH)-$ $>N \cdot C_6H_5$

N-[2.4.6-Trinitro-α-oxy-benzyl]-diphenylamin, „2.4.6-Trinitro-benzaldehyd-diphenylamin" $C_{19}H_{14}O_7N_4$ = $(C_6H_5)_2N \cdot CH(OH) \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (LOWY, BALZ, *Am. Soc.* **43**, 344). — Rötlich. F: 102°. Löslich in Eisessig und Chloroform.

Benzylidenanilin, Benzalanilin, Benzaldehyd-anil $C_{13}H_{11}N$ = $C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ (H 195; E I 169). *Darst.* Man versetzt 1500 cm³ ca. 64%igen Alkohol unter Kühlen mit Eiswasser, Rühren und Durchleiten von Kohlendioxyd langsam erst mit 350 g Benzaldehyd, dann bei +10° mit 350 g Anilin, saugt ab und wäscht mit eiskaltem wäßrigem Alkohol; Ausbeute an reinem Benzalanilin 80—90% der berechneten Menge (PYL, *B.* **60**, 288). — F: 53,5° (PYL), 54° (MAILHE, *Bl.* [4] **35**, 380). Kp: 310° (M.). $D_4^{99,3}$: 1,0041; $n_\alpha^{99,3}$: 1,6000; $n_{587,56}^{99,3}$: 1,6104; $n_\beta^{99,3}$: 1,6395 (v. AUWERS, OTTENS, *B.* **57**, 458). Zum Absorptionsspektrum vgl. MOIR, *Soc.* **125**, 1551. Unlöslich in flüssigem Ammoniak; löslich in flüssigem Schwefeldioxyd mit roter Farbe; die gesättigte Lösung enthält 53% Benzylidenanilin (DE CARLI, *G.* **57**, 352). Schmelzdiagramm des Systems mit Anisalanilin: PASCAL, *C. r.* **177**, 587.

Beim Leiten von Benzylidenanilin-Dampf durch erhitzte Porzellan- oder Eisenröhren (vgl. H 195; E I 169) bildet sich Diphenyl von 600° an in wägbaren Mengen, wahrscheinlich aus primär entstandenem Benzol; Benzonitril und Phenanthridin entstehen bei 800° in maximaler Menge; man erhält in Porzellanröhren 28,3% Benzonitril und 2,3% Phenanthridin, in Eisenröhren ca. 40% Benzonitril und 2,1% Phenanthridin (PYL, *B.* **60**, 288). Benzylidenanilin zersetzt sich beim Erhitzen auf 230—290° in Gegenwart von Anilinhydrobromid unter Bildung von Anilin, Toluol und geringen Mengen Acridin (REDDELIEN, *B.* **53**, 356). Beim Erhitzen auf 430° in Gegenwart von Nickel entstehen Anilin, Benzol, Toluol, Benzonitril und Wasserstoff (MAILHE, *Bl.* [4] **27**, 232; *A. ch.* [9] **13**, 197).

Benzylidenanilin wird durch Benzopersäure in Äther zu Benzaldehyd und Nitrobenzol oxydiert (BERGMANN, ULPTS, WITTE, *B.* **56**, 682). Die Hydrierung zu Benzylanilin in Gegenwart von Nickel (vgl. E I 169) erfolgt bereits in der flüssigen Phase bei 170° (MAILHE, *C. r.* **172**, 281; *Bl.* [4] **29**, 107) oder in einem Gemisch aus 2 Vol. Wasser, 2 Vol. Alkohol und 1 Vol. Essigester bei Zimmertemperatur (RUPE, HODEL, *Helv.* **6**, 874). Bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Eisessig entstehen Anilin und Toluol (?) (ROSENMUND, PFANKUCH, *B.* **56**, 2261). Einw. von Jod in flüssigem Ammoniak bei 0°: STRAIN, *Am. Soc.* **50**, 2222. Benzylidenanilin gibt beim Behandeln mit der berechneten Menge Salpetersäure (D: 1,42) in konz. Schwefelsäure bei 20° (vgl. H 196) nahezu 94% Benzaldehyd-[4-nitro-anil], 5,5% Benzaldehyd-[2-nitro-anil] und 0,6% Benzaldehyd-[3-nitro-anil] (ARNALL, LEWIS, *J. Soc. chem. Ind.* **48**, 159 T; *C.* **1929** II, 987).

Benzylidenanilin wird durch Wasserdampf in Gegenwart von Thoriumoxyd bei 400° in Benzaldehyd und Anilin gespalten (MAILHE, *Bl.* [4] **35**, 379). Geschwindigkeit der Verseifung und Einstellung des Gleichgewichts beim Schütteln einer Lösung in Ligroin mit 0,1 n-Salzsäure bei 16—18°: LANGMAN, HEALEY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* **4**, 77; *C.* **1927** II, 687. Ist in essigsaurer Lösung schon bei p_H 4 weitgehend in die Komponenten gespalten (MYRBÄCK, *H.* **158**, 274). Benzylidenanilin kondensiert sich bei Gegenwart von Kaliumcyanid in flüssigem Ammoniak bei Zimmertemperatur zu ms-Anilino-desoxybenzoin-anil (Syst. Nr. 1873) (STRAIN, *Am. Soc.* **50**, 2221). Reagiert mit flüssigem Ammoniak bei 30—35-tägigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur oder bei 10—14-stdg. Erhitzen in Gegenwart von Ammoniumchlorid auf 120—150° unter Bildung von Amarin (Syst. Nr. 3491; vgl. H **23**, 304) und Anilin (ST., *Am. Soc.* **50**, 2220). Wird bei der Einw. von mindestens 2 Mol Kaliumamid in flüssigem Ammoniak bei Zimmertemperatur in N-Phenyl-N'-benzyl-benzamidin und Anilin, bei mehrtägiger Behandlung mit weniger als 1 Mol Kaliumamid in flüssigem Ammoniak in eine Verbindung $C_{33}H_{29}N_3$ (S. 114) übergeführt (ST.). Liefert beim Erhitzen mit Schwefel (vgl. H 196) im Rohr auf 170—180° N-Phenyl-thiobenzamid (KINDLER, *A.* **431**, 225). Beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff in Alkohol erhält man amorphen polymeren Thiobenzaldehyd (E II 7, 207) und Anilin (FRIES, *A.* **454**, 262). Liefert bei 3-tägigem Erhitzen mit Selen auf dem Sandbad 2-Phenyl-benzselenazol (Syst. Nr. 4199) (BOGERT, CHEN, *Am. Soc.* **44**, 2355). Bei der Einw. von Quecksilberacetat in heißem Alkohol entstehen kernmercurierte Verbindungen (SACHS, *M.* **46**, 142).

Benzylidenanilin gibt in der Dampfphase in Gegenwart von Thoriumoxyd bei 400° mit Methanol Benzaldehyd und Dimethylanilin, mit Äthylalkohol Benzaldehyd, Diäthylanilin und wenig Anilin und Äthylen, mit Propylalkohol Benzaldehyd, Anilin und Propylen (MAILHE, *Bl.* [4] **35**, 380). Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid N-[α-Acetoxy-benzyl]-acetanilid (S. 144)

(PASSERINI, MACENTELLI, *G.* **58**, 644; vgl. EKELEY, SWISHER, JOHNSON, *G.* **62** [1932], 81). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Kaliumcarbonat auf 90—180° entstehen Zimtsäure, Acetanilid und ein hochmolekulares Kondensationsprodukt (KALNIN, *Helv.* **11**, 1001). Benzylidenanilin gibt beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff im Autoklaven auf 170° Phenylsenföl, Stilben, Thiocarbanilid, Thiobenzanilid und Tetraphenylthiophen (BIGELOW, *Am. Soc.* **47**, 196). Liefert bei der Umsetzung mit Brenztraubensäure in Alkohol + wenig Pyridin 4.5-Dioxo-1.2-diphenyl-pyrrolidin (Syst. Nr. 3221) und Benzylidenbrenztraubensäure-anil (BODFORSS, *A.* **455**, 55). Bei längerem Erwärmen mit [3-Nitro-benzyliden]-4-brom-anilin in Benzol auf 80—100° entsteht [3-Nitro-benzyliden]-anilin und Benzyliden-4-brom-anilin; die Reaktion führt zu einem Gleichgewicht (INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* **121**, 2799). Bei mehrtägigem Erhitzen von Benzylidenanilin mit 2 Mol Phenylisocyanat im Rohr auf 180—200° und anschließender Wasserdampfdestillation erhält man Benzaldehyd und N.N′-Diphenyl-harnstoff (LANGE, *Am. Soc.* **48**, 2443).

Verbindung mit Zinn(IV)-chlorid $2C_{13}H_{11}N + SnCl_4$. Gelbe Krystalle. F: 200° (Zers.) (HIEBER, SONNEKALB, *A.* **456**, 104). — Salz der Benzolsulfinsäure. F: 82° (KNOEVENAGEL, RÖMER, *B.* **56**, 216). Zersetzt sich beim Lösen in Alkohol unter Bildung von Benzaldehyd, Benzolthiosulfonsäure-S-phenylester und benzolsulfonsaurem Anilin.

Verbindung $C_{33}H_{29}N_3$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt. — *B.* Bei mehrtägiger Einw. von weniger als 1 Mol Kaliumamid auf Benzylidenanilin in flüssigem Ammoniak bei Zimmertemperatur (STRAIN, *Am. Soc.* **50**, 2222). — Prismen (aus Alkohol). F: 132—134°. Schmilzt nach Behandlung mit verdünnter alkoholischer Kalilauge bei 136°, nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wieder bei 132—134°. Löslich in Benzol und Toluol, unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien. — Wird von siedender verdünnter Salzsäure nur schwer unter Bildung eines grünlichblauen Produkts angegriffen. Liefert bei Behandlung mit überschüssigem Kaliumamid N-Phenyl-N′-benzyl-benzamidin. Beim Erhitzen mit Ammoniumchlorid in flüssigem Ammoniak entsteht eine bei 168° schmelzende Substanz. — Hydrochlorid $C_{33}H_{29}N_3 + HCl$. Krystalle. Löslich in Alkohol.

Dibromid des Benzylidenanilins $C_{13}H_{11}NBr_2$ (H 198; E I 171). Zersetzt sich bei der Einw. von Wasser (vgl. H 198) unter Bildung von Benzaldehyd und 4-Brom-anilin-hydrobromid (BERG, *Bl.* [4] **37**, 637).

[2-Chlor-benzyliden]-anilin, 2-Chlor-benzaldehyd-anil $C_{13}H_{10}NCl = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_4Cl$ (H 198; E I 172). $D_4^{14,6}$: 1,1857; $n_\alpha^{14,6}$: 1,6454; $n_{587,56}^{14,6}$: 1,6569; $n_\beta^{14,6}$: 1,6889 (v. AUWERS, *B.* **61**, 1048).

[2-Nitro-benzyliden]-anilin, 2-Nitro-benzaldehyd-anil $C_{13}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (H 198; E I 172). Härte der Krystalle: REIS, ZIMMERMANN, *Z. Kr.* **57**, 484. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in verd. Alkohol + Essigester [2-Amino-benzyl]-anilin (RUPE, VOGLER, *Helv.* 8, 837). Geschwindigkeit und Gleichgewicht der Hydrolyse mit 0,1 n-Salzsäure bei 16—18°: LANGMAN, HEALEY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* **4**, 77; *C.* **1927** II, 687.

[3-Nitro-benzyliden]-anilin, 3-Nitro-benzaldehyd-anil $C_{13}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (H 198; E I 172). Geschwindigkeit und Gleichgewicht der Hydrolyse mit 0,1 n-Salzsäure bei 16—18°: LANGMAN, HEALEY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* **4**, 77; *C.* **1927** II, 687. Bei längerem Erwärmen mit Benzyliden-4-brom-anilin in Benzol auf 80—100° entstehen [3-Nitro-benzyliden]-4-brom-anilin und Benzylidenanilin; die Reaktion führt zu einem Gleichgewicht (INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* **121**, 2799). Bei längerer Einw. auf Benzyliden-2-nitro-anilin in Benzol bei Zimmertemperatur erhält man [3-Nitro-benzyliden]-2-nitro-anilin und Benzylidenanilin; analog verläuft die Umsetzung mit Benzyliden-3-nitro-anilin sowie mit Benzyliden-4-nitro-anilin (I., P.).

[4-Nitro-benzyliden]-anilin, 4-Nitro-benzaldehyd-anil $C_{13}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (H 198; E I 172). Härte der Krystalle: REIS, ZIMMERMANN, *Ph. Ch.* **102**, 334. Zum Absorptionsspektrum vgl. MOIR, *Soc.* **125**, 1551. — Geschwindigkeit und Gleichgewicht der Hydrolyse mit 0,1 n-Salzsäure bei 16—18°: LANGMAN, HEALEY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* **4**, 77; *C.* **1927** II, 687. Wird durch Benzoin in siedender Natriumäthylat-Lösung zu 4.4′-Azoxybenzaldehyd-dianil (Syst. Nr. 2213) reduziert (NISBET, *Soc.* **1927**, 2083). Liefert mit Benzyliden-2-nitro-anilin in Benzol die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. Nr. 3486) (INGOLD, PIGGOTT, *Soc* **121**, 2799). Gibt bei längerem Aufbewahren mit Benzyliden-3-nitro-anilin in Benzol bei Zimmertemperatur [4-Nitro-benzyliden]-3-nitro-anilin und Benzylidenanilin (I., P.). Reagiert analog mit Benzyliden-4-brom-anilin sowie mit Benzyliden-4-nitro-anilin (I., P.).

$O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH\cdot N\cdot C_6H_5$
$O_2N\cdot C_6H_4\cdot N — CH\cdot C_6H_5$

[2.4.6-Trinitro-benzyliden]-anilin, 2.4.6-Trinitro-benzaldehyd-anil $C_{13}H_8O_6N_4 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_2(NO_2)_3$ (vgl. H 199). Eine von LOWY, BALZ (*Am. Soc.* **43**, 345) als 2.4.6-Trinitro-benzaldehyd-anil angesehene Verbindung vom Schmelzpunkt 220° wird als 1-Oxy-4.6-dinitro-2.3-diphenyl-benztriazolin (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 3800) erkannt (SECAREANU, *Bl.* [4] **53** [1933], 1021; S., LUPAS, *J. pr.* [2] **140** [1934], 235).

NO_2; O_2N; $N(C_6H_5)$; $N(OH)$; $N\cdot C_6H_5$

Benzaldoxim-N-phenyläther, N-Phenyl-isobenzaldoxim, „Phenyl-N-phenyl-nitron" $C_{13}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_5$ (H 27, 23; E I 12, 171). Zur Konfiguration vgl. v. AUWERS, OTTENS, *B.* 57, 452. — *B.* Neben anderen Produkten bei der Hydrierung einer Lösung von Nitrobenzol und Benzaldehyd in Alkohol oder Eisessig in Gegenwart von Platinschwarz mit 1,8 Mol Wasserstoff (VAVON, CRAJCINOVIC, *C. r.* 187, 422). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Styrol auf Nitrosobenzol in der Kälte (ALESSANDRI, *G.* 54, 434; INGOLD, WEAVER, *Soc.* 125, 1462). Als Hauptprodukt beim Behandeln von Glyoxim-N.N'-diphenyläther (S. 119) mit Phenylmagnesiumbromid (A., *G.* 52 I, 197). — F: 116° (CUSMANO, *G.* 51 II, 308). Dichte und Brechungsindices von Lösungen in Chinolin bei 17,5°: v. AU., O., *B.* 57, 460. Einfluß auf die Reaktionsfähigkeit von Jod in Schwefelkohlenstoff: FEIGL, BONDI, *M.* 53/54, 541. — Wird bei Gegenwart von Platinschwarz in Äther zu N-Phenyl-N-benzyl-hydroxylamin und geringen Mengen Benzylanilin hydriert (CU.); bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol wird nur Benzylanilin erhalten (BAMBERGER, *B.* 57, 2085). Liefert beim Kochen mit Hydrazinsulfat in wäßrig-alkoholischer Lösung Benzaldazin und 4-Amino-phenol (A., *G.* 54, 436).

2-Chlor-benzaldoxim-N-phenyläther $C_{13}H_{10}ONCl = C_6H_5 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_4Cl$. Zur Konfiguration vgl. v. AUWERS, OTTENS, *B.* 57, 452. — *B.* Aus 2-Chlor-benzaldehyd und Phenylhydroxylamin in Wasser oder Alkohol bei Zimmertemperatur (v. AU., O., *B.* 57, 456). — Gelbliche Krystalle (aus Äther). F: 81,5—82,5°. Leicht löslich in Benzol, mäßig löslich in Äther, Methanol und Alkohol. $D_4^{100,8}$: 1,2008. $n_\alpha^{100,8}$: 1,6359; $n_{587,56}^{100,3}$: 1,6485. Dichte und Brechungsindices von Lösungen in Chinolin bei 25,5°: v. AU., O. — Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren.

4-Nitro-benzaldoxim-N-phenyläther, N-Phenyl-4-nitro-isobenzaldoxim $C_{13}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch Behandeln einer konz. Lösung von je 1 Mol 4-Nitrobenzylchlorid und Nitrosobenzol in Alkohol mit 1,5 Mol methylalkoholischer Kalilauge (BARROW, GRIFFITHS, *Soc.* 119, 213). Aus 4-Nitro-benzaldehyd und Phenylhydroxylamin in siedendem Alkohol (BAR., G., *Soc.* 119, 214; BAMBERGER, *B.* 57, 2086). — Blaßgelbe Blättchen (aus Alkohol) oder gelbe Nadeln. F: 182° (BAR., G.), 184—185° (BAM.). Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Äther und Petroläther (BAR., G.). — Geht beim Erhitzen mit konz. Salzsäure in 4-Nitro-benzaldehyd und 4-Chlor-anilin über (BAR., G.).

2.4-Dinitro-benzaldoxim-N-phenyläther $C_{13}H_9O_5N_3 = C_6H_5 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-benzylchlorid und Nitrosobenzol in alkoh. Kalilauge (BARROW, GRIFFITHS, BLOOM, *Soc.* 121, 1714). Aus 2.4-Dinitro-benzaldehyd und Phenylhydroxylamin in siedendem Alkohol (BA., G., BL.). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 149°. Sehr leicht löslich in Chloroform, mäßig in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Äther und Petroläther. — Liefert beim Behandeln mit ca. 20%iger Salzsäure und Eisessig 2.4-Dinitro-benzaldehyd, 4-Chlor-anilin und [2.4-Dinitro-benzoesäure]-anilid.

2.6-Dinitro-benzaldoxim-N-phenyläther $C_{13}H_9O_5N_3 = C_6H_5 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 2.6-Dinitro-benzylbromid und Nitrosobenzol in Natriumäthylat-Lösung (BARROW, GRIFFITHS, BLOOM, *Soc.* 121, 1716). — Blaßgelbes Pulver (aus Alkohol). F: 138°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Pyridin, mäßig in Alkohol und Benzol, sehr wenig in Äther und Petroläther.

[α-Phenyl-äthyliden]-anilin, Acetophenon-anil $C_{14}H_{13}N = C_6H_5 \cdot N:C(CH_3) \cdot C_6H_5$ (H 199; E I 173). *B.* Die Bildung aus Acetophenon-diäthylacetal und Anilin (vgl. H 199) wird durch Gegenwart von etwas Jod beschleunigt (KNOEVENAGEL, GOOS, *B.* 55, 1932). — Kp_{15}: 170° (KNOE., G.). Sehr leicht löslich in Äther, Aceton und Chloroform, leicht in heißem Alkohol, löslich in Benzol, unlöslich in Wasser (KNOE., G.). — Umwandlung in Dypnonanil (und weiterhin in 1.3.5-Triphenyl-benzol) (vgl. E I 173) erfolgt auch beim Erhitzen ohne Zusatz von Anilinhydrochlorid (KNOE., G., *B.* 55, 1932). Das Hydrochlorid (s. u.) gibt beim Erhitzen auf 180—200° im Chlorwasserstoffstrom 2-Methyl-4-phenyl-chinolin, Anilin und Benzol und geringe Mengen 1.3.5-Triphenyl-benzol (KNOE., G.; KNOLL & Co., D.R.P. 363582; *C.* 1923 II, 915; *Frdl.* 14, 520). Acetophenon-anil liefert beim Erhitzen mit Schwefel auf 220—240° 2.4-Diphenyl-thiophen (BOGERT, HERRERA, *Am. Soc.* 45, 240); analog entsteht bei längerem Erhitzen mit Selen auf 235—240° 2.4-Diphenyl-selenophen (BO., H.; BO., ANDERSEN, *Am. Soc.* 48, 226). Gibt mit Natrium in Äther eine rotbraune Lösung einer Natriumverbindung, die durch Alkohol in α-Phenäthyl-anilin, durch Kohlendioxyd in das Dinatriumsalz der α-[N-Carboxy-anilino]-α-phenyl-propionsäure übergeführt wird (SCHLENK, BERGMANN, *A.* 463, 291). Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Acetophenon-anil entsteht nicht α-Anilino-α.α-diphenyl-äthan (vgl. H 199), sondern Dypnon-anil (S. 119) neben geringen Mengen Anilin (SHORT, WATT, *Soc.* 1930, 2295, 2297); Dypnon-anil erhält man auch bei Anwendung von Äthylmagnesiumbromid (SH., W.).

Hydrochlorid. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine äther. Lösung des Anils (KNOEVENAGEL, GOOS, *B.* 55, 1932). Flocken. F: 190°. — Salz der Benzolsulfinsäure $C_{14}H_{13}N + C_6H_6O_2S$. F: 136° (KNOE., RÖMER, *B.* 56, 216). Zersetzt sich beim Umkrystallisieren aus Alkohol + Äther unter Bildung von benzolsulfonsaurem Anilin.

Acetophenon-anil-hydroxymethylat $C_{15}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot N(CH_3)(OH) : C(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Das Jodid entsteht aus Acetophenon-anil und Methyljodid ohne Lösungsmittel, das methylschwefelsaure Salz aus Acetophenon-anil und Dimethylsulfat in Äther (KNOEVENAGEL, GOOS, *B.* 55, 1933). — Die Salze werden durch Natronlauge oder Sodalösung in Acetophenon, Anilin, Methanol und Jodid bzw. Sulfat gespalten. — Jodid $C_{15}H_{16}N \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol + Ligroin). F: 209°; zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunkts unter Blaufärbung. Leicht löslich in warmem Alkohol, löslich in Aceton, schwer löslich in Eisessig, sehr schwer in Äther, Petroläther und Benzol. — Methylschwefelsaures Salz $C_{15}H_{16}N \cdot O \cdot SO_3 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 159°. Sehr leicht löslich in Wasser und warmem Alkohol, löslich in Aceton, schwer löslich in Benzol, sehr schwer in Äther und Essigester.

α-Anilino-4-methyl-benzylsulfonsäure $C_{14}H_{15}O_3NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus [4-Methyl-benzyliden]-anilin und $NaHSO_3$ (EKELEY, SWISHER, *R.* 48, 1052). Das Guanidinsalz entsteht beim Einleiten von Schwefeldioxyd in ein Gemisch von Anilin, p-Toluylaldehyd und Guanidindicarbonat in Wasser oder beim Zufügen von wäßr. Guanidindicarbonat-Lösung zu einer Lösung von Anilin und dem Natriumsalz der p-Toluylaldehydschwefligsäure in Wasser (E., Sw., *R.* 48, 1052, 1054). — Guanidinsalz $C_{14}H_{15}O_3NS + CH_5N_3$. Krystalle. F: 172°. Wird durch siedende verdünnte Säuren in [4-Methyl-benzyliden]-anilin, Guanidin und Schwefeldioxyd gespalten. Bei der Einw. von verd. Alkalilaugen entstehen p-Toluylaldehyd, Anilin und Guanidin.

[4-Methyl-benzyliden]-anilin, „p-Tolylidenanilin", p-Toluylaldehyd-anil $C_{14}H_{13}N = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (E I 173). F: 46,5—48° (WAYNE, COHEN, *Soc.* 127, 460). Sehr leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

p-Toluylaldoxim-N-phenyläther $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluylaldehyd und Phenylhydroxylamin (ANGELI, BIGIAVI, *R. A. L.* [6] 5, 822 Anm.). — Krystalle. F: 89—90°. Zersetzt sich bei 215°. Leicht löslich in Alkohol.

Propiophenon-anil $C_{15}H_{15}N = C_6H_5 \cdot N:C(C_2H_5) \cdot C_6H_5$ (E I 173). F: 53° (korr.) (BOGERT, ANDERSEN, *Am. Soc.* 48, 226). — Gibt beim Erhitzen mit Schwefel auf 240° 2.4-Dimethyl-3.5-diphenyl-thiophen; reagiert nicht in analoger Weise mit Selen.

N-[α-Oxy-γ-phenyl-propyl]-anilin, Hydrozimtaldehydanilin $C_{15}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, entsteht in geringer Menge neben anderen Produkten bei der Reduktion von Zimtaldoxim-N-phenyläther mit Natrium und Alkohol (BAMBERGER, *B.* 57, 2082, 2084; vgl. a. BIGIAVI, MARRI, *G.* 54, 103). — Nadeln. F: 90—91° (BA.), 90—90,5° (BI., MA.). Schwer löslich in Äther und Xylol, sehr schwer in kaltem Ligroin; löslich in verd. Salzsäure (BA.; BI., MA.).

[4-Methyl-acetophenon]-anil $C_{15}H_{15}N = C_6H_5 \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Kondensation von 4-Methyl-acetophenon mit Anilin in Gegenwart von Zinkchlorid bei 180° (BOGERT, HERRERA, *Am. Soc.* 45, 240). — Hellgelbes Öl. Bräunt sich an der Luft. — Liefert beim Erhitzen mit Selen auf 260—270° 2.4-Di-p-tolyl-selenophen.

Butyrophenon-anil $C_{16}H_{17}N = C_6H_5 \cdot N:C(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BOGERT, ANDERSEN, *Am. Soc.* 48, 227). — Hellgelbes Öl. Kp_{25}: 198—202°. — Gibt beim Erhitzen mit Schwefel auf 200—220° geringe Mengen 2.4-Diäthyl-3.5-diphenyl-thiophen (?); reagiert nicht in analoger Weise mit Selen.

Cinnamylidenanilin, Cinnamalanilin, Zimtaldehyd-anil $C_{15}H_{13}N = C_6H_5 \cdot N : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ (H 200; E I 173). Photoelektrisches Verhalten bei Ultraviolett-Bestrahlung: GALLAGHER, *Bl.* [4] 29, 968. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *C. r.* 180, 1597. — Bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in Äther entsteht ein nicht krystallisierendes Öl (BIGIAVI, MARRI, *G.* 54, 108).

Zimtaldoxim-N-phenyläther, N-Phenyl-isozimtaldoxim, Cinnamyl-phenylnitron, Phenylacryl-N-phenyl-nitron $C_{15}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot N(:O):CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ (H 27, 48; E I 12, 174). Gelbe Nadeln (aus Aceton). F: 155—156° bei schnellem Erhitzen (BAMBERGER, WEITNAUER, *B.* 55, 3381); F: 155—156°; zersetzt sich bei 167° (BIGIAVI, MARRI, *G.* 54, 99). — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Anilin, Spuren von 2-Phenyl-chinolin (?) und andere Produkte (BI., M., *G.* 54, 99). Lagert sich bei kurzem Aufkochen mit 20%iger Schwefelsäure in 4-Cinnamylidenamino-phenol um (BI., M.). Gibt beim Aufbewahren in Eisessig und konz. Schwefelsäure und nachfolgenden Erwärmen auf dem Wasserbad geringe Mengen 2-Phenyl-chinolin (BA., W.). Hydrierung bei Gegenwart von Platinschwarz in Äther: BI., M., *G.* 54, 105, 108. Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Alkohol N-[γ-Phenyl-propyl]-anilin, geringere Mengen Anilin und Benzidin und sehr wenig N-[α-Oxy-γ-phenyl-propyl]-anilin (?) und Diphenylin; Reduktion mit Natrium und Alkohol ergibt geringe Mengen N-[γ-Phenyl-propyl]-anilin, N-[α-Oxy-γ-phenyl-propyl]-anilin (?) und Azobenzol und sehr wenig Benzidin;

in beiden Fällen bilden sich große Mengen Harz (BA., *B.* 57, 1082; vgl. a. BI., M., *G.* 54, 103). Einw. von Natriumäthylat-Lösung: BI., M., *G.* 54, 109. Liefert beim Behandeln mit Acetanhydrid Zimtsäure-acetylanilid (BI., M., *G.* 54, 109).

2-Phenyliminomethyl-inden, Inden-aldehyd-(2)-anil $C_{16}H_{13}N = C_6H_4<^{CH_2}_{CH}>C\cdot CH:N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Inden-aldehyd-(2) und Anilin (v. BRAUN, ZOBEL, *B.* 56, 2142). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 99°. Schwer löslich in Alkohol.

1-Phenyl-pentadien-(1.3)-al-(5)-anil $C_{17}H_{15}N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus je 1 Mol 1-Phenyl-pentadien-(1.3)-al-(5) und Anilin in Alkohol oder ohne Lösungsmittel bei Raumtemperatur oder bei 50—70° (VORLÄNDER, DAEHN, *B.* 62, 542). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 112° (korr.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine orangerote Färbung.

Diphenylmethylen-anilin, Benzophenon-anil $C_{19}H_{15}N = C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)_2$ (H 201; E I 174). *B.* Bei der Destillation von Benzophenonoxim-N-phenyläther (s. u.) unter 70 mm Druck (INGOLD, WEAVER, *Soc.* 125, 1461; vgl. BURKHARDT, LAPWORTH, WALKDEN, *Soc.* 127, 2460). Neben anderen Produkten bei 8-stdg. Erhitzen von Diphenylessigsäure-phenylester mit 1 Mol Azobenzol auf 240° (SKRAUP, BINDER, *B.* 62, 1137). Bei kurzem Erhitzen von N-Rhodan-triphenylmethylamin $(C_6H_5)_3C\cdot NH\cdot S\cdot CN$ (Syst. Nr. 1935) mit Calciumoxyd auf 440—450° (JONES, FLECK, *Am. Soc.* 50, 2022, 2026). Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von N.N'-Bis-triphenylmethyl-hydrazin mit Zinkchlorid auf 450° (STIEGLITZ, BROWN, *Am. Soc.* 44, 1280).

Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Eisessig Anilin, Diphenylmethan, geringe Mengen Benzophenon und Benzhydrol (ROSENMUND, PFANKUCH, *B.* 56, 2262). Wird beim Kochen mit 30%iger Natronlauge nicht verändert; beim Schmelzen mit Alkali bei 280—300° erfolgt Spaltung in Benzoesäure, Benzol und Anilin; bei mehrstündigem Erhitzen mit alkoh. Kalilauge bilden sich Benzhydrol und Anilin (REDDELIEN, DANILOF, *B.* 54, 3132, 3133). Reaktion mit Ammoniak s. u. Das Hydrochlorid liefert bei mehrtägigem Schütteln mit Schwefelwasserstoff in Benzol Thiobenzophenon; beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in geschmolzenes Benzophenon-anil erhält man Diphenylmethan (RE., D., *B.* 54, 3136, 3141).

Einw. auf Fluoren: REDDELIEN, *B.* 53, 357. Benzophenon-anil gibt bei 8-stdg. Erhitzen mit Benzoesäure auf 180—200° Benzophenon und Benzanilid (RE., *B.* 54, 3122). Beim Einleiten von Ammoniak in eine auf 200° erhitzte Schmelze aus Benzophenon-anil und etwas Anilinhydrobromid erhält man Benzophenonimid und Anilin; analog verläuft die Einw. von Methylamin, β-Naphthylamin, 4-Amino-diphenylamin, 4-Amino-benzoesäure (RE., *B.* 54, 3124 ff.) und 4-Amino-azobenzol (RE., *B.* 53, 342). Gibt in alkoh. Lösung eine Additionsverbindung mit 1 Mol Phenylbenzhydrylamin (Syst. Nr. 1734) (ALESSANDRI, *G.* 51 I, 85). Beim Erhitzen von Benzophenon-anil mit Benzoylhydrazin auf 100° entsteht Benzophenon-benzoylhydrazon (RE., *B.* 54, 3130). Benzophenonanil liefert bei 10-stdg. Kochen mit überschüssigem Phenylmagnesiumbromid in Äther + Toluol N-[2-Phenyl-benzhydryl]-anilin (Syst. Nr. 1738) (GILMAN, KIRBY, KINNEY, *Am. Soc.* 51, 2258).

Verbindung mit Zinn(IV)-chlorid $C_{19}H_{15}N + SnCl_4$. *B.* Aus den Komponenten in Chloroform (HIEBER, SONNEKALB, *A.* 456, 104). Hellgelbes Pulver. F: 180°.

Verbindung $C_{19}H_{15}NNa_2 = C_6H_5\cdot NNa\cdot CNa(C_6H_5)_2$ (E I 175). Die äther. Lösung bildet bei der Behandlung mit Quecksilber, Methyljodid, Benzoylchlorid, Benzoesäure-phenylester oder Phenylsenföl Benzophenon-anil zurück (SCHLENK, BERGMANN, *A.* 463, 318, 319).

Benzophenonoxim-N-phenyläther, N-Phenyl-benzophenonisoxim, „Diphenyl-N-phenylnitron" $C_{19}H_{15}ON = C_6H_5\cdot N(:O):C(C_6H_5)_2$ (E I 175). *B.* Durch gelindes Erwärmen von N-Phenyl-N-benzhydryl-hydroxylamin (Syst. Nr. 1935) mit Kupferacetat in wäßrig-methylalkoholischer Lösung (RUPE, WITTWER, *Helv.* 5, 220). Beim Aufbewahren von α.α-Diphenyläthylen mit Nitrosobenzol in wenig Chloroform (INGOLD, WEAVER, *Soc.* 125, 1461; vgl. BURKHARDT, LAPWORTH, WALKDEN, *Soc.* 127, 2458, 2460). —Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 218° bis 220° (I., WEA.), 214—215° (R., WI.). — Gibt bei der Destillation unter 70 mm Druck Benzophenon-anil und andere Produkte (I., WEA.; vgl. B., L., WA.). Bei der Oxydation durch Eisenchlorid in wäßrig-methylalkoholischer Lösung ist Nitrosobenzol durch den Geruch nachweisbar (B., L., WA.). Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in Äther N-Phenyl-N-benzhydryl-hydroxylamin (CUSMANO, *G.* 51 II, 309). Die bei der Reduktion mit Zink und Ammoniumchlorid entstehende Verbindung vom Schmelzpunkt 83° (E I 175) ist wahrscheinlich eine Additionsverbindung aus Benzophenon-anil und Phenylbenzhydrylamin (s. bei diesem, Syst. Nr. 1734) (ALESSANDRI, *G.* 51 I, 80, 84).

Benzophenonanil-hydroxymethylat $C_{20}H_{19}ON = C_6H_5\cdot N(CH_3)(OH):C(C_6H_5)_2$ (vgl. H 201; E I 176). — Jodid $C_{20}H_{18}N\cdot I$. *B.* Aus Benzophenonanil und Methyljodid in Gegenwart von etwas Ligroin bei 120° im Rohr (KNOEVENAGEL, BÄHR, *B.* 55, 1920). Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 120° (vgl. dagegen die Angabe des Hauptwerks). Thermische Zersetzung: K., B.,

B. 55, 1922. Wird durch Natronlauge schon in der Kälte unter Bildung von Benzophenon und Anilin hydrolysiert (K., B., *B.* 55, 1913, 1921). Umsetzung des Jodids (Präparat von GRAEBE) mit Silber-d-camphersulfonat: WEDEKIND, *A.* 442, 120, 125.

Desoxybenzoin-anil $C_{20}H_{17}N = C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$.

a) Höherschmelzende Form (E I 176). *B.* Durch 1-stdg. Kochen der niedrigerschmelzenden Form unter 14 mm Druck (KNOEVENAGEL, GOOS, *B.* 55, 1936).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Beim Kochen von Desoxybenzoin-diäthylacetal mit Anilin (KNOEVENAGEL, GOOS, *B.* 55, 1935). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 74°. Kp_{13}: 215°. Sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, leicht in Äther, Benzol und Aceton, schwer in kaltem Alkohol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit tief smaragdgrüner Farbe. — Lagert sich bei ca. 1-stdg. Kochen unter 14 mm Druck in die höherschmelzende Form um. Oxydiert sich an der Luft allmählich und gibt dabei erst niedrigerschmelzendes, dann höherschmelzendes Benzil-monoanil. Wird durch Wasser und durch verd. Salzsäure in Desoxybenzoin und Anilin gespalten. Gibt mit Chlorwasserstoff in absol. Äther ein hellgelbes Hydrochlorid (F: 178—179°), das an trockener Luft beständig ist.

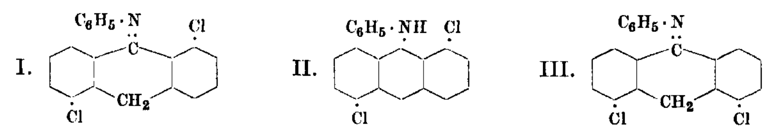
Desoxybenzoin-anil-hydroxymethylat $C_{21}H_{21}ON = C_6H_5\cdot N(CH_3)(OH):C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. — Methylschwefelsaures Salz $C_{21}H_{20}N\cdot O\cdot SO_3\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Dimethylsulfat auf höherschmelzendes Desoxybenzoin-anil in Äther (KNOEVENAGEL, GOOS, *B.* 55, 1937). Krystalle. F: 139°.

Diphenylacetaldoxim-N-phenyläther $C_{20}H_{17}ON = C_6H_5\cdot N(:O):CH\cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* In geringer Menge aus Diphenylacetaldehyd und N-Phenyl-hydroxylamin (BURKHARDT, LAPWORTH, WALKDEN, *Soc.* 127, 2460). — Gibt beim Erhitzen Phenylisocyanid.

Fluorenon-anil $C_{19}H_{13}N = C_6H_5\cdot N:C\langle{C_6H_4 \atop C_6H_4}$ (E I 176). Liefert mit Natrium in Äther eine braune Lösung, die mit Alkohol 9-Anilino-fluoren, mit Kohlendioxyd das Natriumsalz der 9-Anilino-fluoren-carbonsäure-(9) gibt (SCHLENK, BERGMANN, *A.* 463, 292). Ist gegen siedende 30%ige Natronlauge beständig; wird beim Verschmelzen mit Alkali bei 280—300° in 2-Phenylbenzoesäure und Anilin gespalten (REDDELIEN, DANILOF, *B.* 54, 3132, 3133). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in geschmolzenes Fluorenon-anil entstehen Di-fluorenyl-(9)-disulfid (E II 6, 656) und ein rotes, schwefelhaltiges Produkt (R., D., *B.* 54, 3136). Reagiert mit Ammoniak, Methylamin und aromatischen Aminen sowie mit Benzoylhydrazin analog Benzophenon-anil (S. 117) (R., *B.* 53, 343; 54, 3125, 3128, 3129, 3130). Beim Erhitzen mit Fluoren und wenig Anilinhydrobromid im Kohlendioxydstrom auf 300—340° erhält man Difluorenyl-(9.9'), Difluorenyliden und Anilin (R., *B.* 53, 358).

2-Nitro-fluorenon-anil $C_{19}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:C\langle{C_6H_3\cdot NO_2 \atop C_6H_4}$. *B.* Aus 2-Nitro-fluorenon und Anilin in Gegenwart von Zinkchlorid (COURTOT, PETITCOLAS, *C. r.* 180, 299). — Orangefarbene Nadeln. F: 141°. — Gibt bei der Reduktion 2-Amino-9-anilino-fluoren.

Diphenylketen-anil $C_{20}H_{15}N = C_6H_5\cdot N:C:C(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Diphenylketen auf Triphenylphosphin-phenylimid in Benzol in Stickstoff-Atmosphäre (STAUDINGER, MEYER, *B.* 53, 75); entsteht auch bei analoger Behandlung von Triäthylphosphin-phenylimid und Diäthylphenylphosphin-phenylimid (ST., HAUSER, *Helv.* 4, 891). Beim Behandeln von „Triphenylphosphin-diphenylmethylen" (Syst. Nr. 2263) mit 1 Mol Phenylisocyanat in Benzol, zuletzt bei Siedetemperatur (ST., M., *B.* 53, 76). — Citronengelbe Tafeln (aus Petroläther) oder blaßgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 55—56° (ST., M.). Siedet im Hochvakuum bei 190° bis 195° (ST., M.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (ST., M.). — Beim Einleiten von Sauerstoff in geschmolzenes Diphenylketen-anil bei 150° entstehen Benzophenon, Phenylisocyanat und harzige Produkte (ST., H.). Wird durch siedendes Wasser nur langsam verändert; gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure Diphenylessigsäure-anilid (ST., M., *B.* 53, 74, 76). Gibt beim Erwärmen mit Anilin Diphenylessigsäure-[N.N'-diphenylamidin] (S. 163) (ST., H.). Reagiert leicht mit Phenylhydrazin unter Bildung von Diphenylessigsäure-diphenylamidrazon $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(NH\cdot C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)_2$ (Syst. Nr. 2017) (ST., H.).



1.5-Dichlor-anthron-(9)-anil bzw. **1.5-Dichlor-9-anilino-anthracen** $C_{20}H_{13}NCl_2$, Formel I bzw. II. *B.* Bei kurzem Kochen von [1.5-Dichlor-9.10-dihydro-anthrylen-(9.10)]-bis-pyridiniumbromid mit Anilin (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *R.* 44, 823). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 177°.

4.5-Dichlor-anthron-(9)-anil bzw. **4.5-Dichlor-9-anilino-anthracen** $C_{20}H_{13}NCl_2$, Formel III bzw. IV. *B.* Durch Erhitzen von 1.8-Dichlor-anthracen-dichlorid-(9.10) mit Anilin auf dem Wasserbad (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *R.* **45**, 77). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 213° bis 215°. Die Lösungen zeigen grüne Fluorescenz.

Benzylidenacetophenon-anil, Chalkon-anil $C_{21}H_{17}N = C_6H_5 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Chalkon mit Anilin und wasserfreiem Natriumacetat auf 175° (MOYER, DAINS, *Am. Soc.* **50**, 2296). In geringer Menge beim Erhitzen von Chalkon mit N.N'-Diphenylformamidin auf 130—150° (M., D.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 168°. — Gibt bei der Hydrolyse mit Schwefelsäure Benzaldehyd, Acetophenon und Anilin.

[α.γ-Diphenyl-β-butenyliden]-anilin, Dypnon-anil $C_{22}H_{19}N = C_6H_5 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CH:C(CH_3) \cdot C_6H_5$ (E I 177). Diese Konstitution kommt auch der von PLANCHER, RAVENNA (*R. A. L.* [5] **15** II [1906], 560) als α-Anilino-α.α-diphenyl-äthan $C_{20}H_{19}N$ (H **12**, 1327) beschriebenen Verbindung zu (SHORT, WATT, *Soc.* **1930**, 2295, 2297). — *B.* Entsteht aus Acetophenon-anil (vgl. E I 177) auch bei 1/2-stdg. Erhitzen bis nahe zum Sieden (KNOEVENAGEL, GOOS, *B.* **55**, 1930, 1932). — Beim Erhitzen, zweckmäßig in Gegenwart von etwas Jod, entstehen 1.3.5-Triphenyl-benzol und Anilin (KN., G.). — Salz der Benzolsulfinsäure. Nicht ganz rein erhalten. F: 130° (KN., RÖMER, *B.* **56**, 216).

IV. ($C_6H_5 \cdot NH$; Cl; Cl) V. ($C_6H_5 \cdot N$; C; Cl; CH; Cl; C_6H_5) VI. ($C_6H_5 \cdot NH$; Cl; Cl; C_6H_5)

1.5-Dichlor-10-phenyl-anthron-(9)-anil bzw. **1.5-Dichlor-10-anilino-9-phenyl-anthracen** $C_{26}H_{17}NCl_2$, Formel V bzw. VI. *B.* Durch Aufbewahren von 1.5.9.10-Tetrachlor-9-phenyl-dihydroanthracen mit Anilin in Chloroform bei Zimmertemperatur (BARNETT, MATTHEWS, *B.* **59**, 677). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Methyläthylketon). F: 194° (nach Dunkelfärbung).

3-Phenylimino-1.1.3-triphenyl-propen-(1), β-Phenyl-chalkon-anil, Anil des Phenyl-[β.β-diphenyl-vinyl]-ketons $C_{27}H_{21}N = C_6H_5 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CH:C(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Erwärmen von 3-Chlor-1.3.3-triphenyl-propin-(1) mit überschüssigem Anilin ohne Lösungsmittel bis zum Sieden oder in Alkohol auf dem Wasserbad (ROBIN, *C. r.* **189**, 252; *A. ch.* [10] **16** [1931], 485). Aus β-Phenyl-chalkon (E II **7**, 493) und Anilin in Gegenwart von Zinkchlorid bei 150° (R., *C. r.* **189**, 253; *A. ch.* [10] **16**, 487). — Gelbe Krystalle. F: 199—200°. Schwer löslich in Alkohol und Äther und in kaltem Benzol und Ligroin. — Gibt beim Sättigen einer alkoh. Lösung mit Chlorwasserstoff β-Phenyl-chalkon und Anilinhydrochlorid.

3-Phenylimino-1.2-diphenyl-inden, Diphenylindon-anil $C_{27}H_{19}N = C_6H_4{<}^{C(:N \cdot C_6H_5)}_{C(C_6H_5)}{\gg}C \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Diphenylindon mit Anilin und etwas Anilinhydrobromid (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 219). — Braun, mikrokrystallinisch (aus Eisessig). Sintert von 160° an, schmilzt bei 201° unter Rotfärbung. Wird beim Reiben elektrisch.

Di-α-naphthyl-keton-anil $C_{27}H_{19}N = C_6H_5 \cdot N:C(C_{10}H_7)_2$. *B.* Durch Erhitzen von α.α-Dinaphthylketimid mit Anilin und wenig Anilinhydrobromid im Wasserstoffstrom auf 180° (REDDELIEN, *B.* **54**, 3125). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 155°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aceton, schwer in Alkohol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit goldgelber Farbe. [GRIMM]

b) Derivate von acyclischen und isocyclischen Polyoxo-Verbindungen.

1.2-Dianilino-1.2-bis-benzamino-äthan $C_{28}H_{26}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1.2-Dibrom-1.2-bis-benzamino-äthan (E II **9**, 170) und Anilin in Tetrachloräthan unterhalb 40° (RUGGLI, RATTI, HENZI, *Helv.* **12**, 351). — Krystalle (aus Anilin + Xylol oder aus Isoamylalkohol). F: 211—212°. Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

N.N'-Diphenyl-glyoxaldiisoxim, Glyoxim-N.N'-diphenyläther $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(:O):CH \cdot CH:N(:O) \cdot C_6H_5$ (H **27**, 736; E I **12**, 177). Liefert beim Behandeln mit Phenylmagnesiumbromid Benzaldoxim-N-phenyläther und geringe Mengen eines bei 156° schmelzenden Produkts (ALESSANDRI, *G.* **52** I, 197).

Malondialdehyd-dianil bzw. **β-Anilino-acrolein-anil** $C_{15}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot C_6H_5$ bzw. $C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 202; E I 178). Das Hydrochlorid liefert bei der trockenen Destillation oder besser beim Erhitzen mit geschmolzenem Zinkchlorid auf ca. 300° Chinolin (KÖNIG, *B.* **56**, 1854).

1-Phenylimino-butanon-(3), Acetessigaldehyd-monoanil, Formylaceton-ω-anil $C_{10}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Formen.

a) Höherschmelzende Form. Das Mol.-Gew. ist in Äthylenbromid kryoskopisch, in Chloroform ebullioskopisch bestimmt. — *B.* Aus dem Natriumsalz des Formylacetons und salzsaurem Anilin in Wasser bei Zimmertemperatur (THIELEPAPE, *B.* **55**, 127, 129). — Krystalle (aus verd. Alkohol), Tafeln (aus Chloroform). F: 91,5° (TH.). Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (TH.). — Lagert sich bei der Destillation unter stark vermindertem Druck in die niedrigerschmelzende Form um (TH.). Entfärbt Permanganat in Sodalösung sofort (TH.). Liefert mit Chloracetylchlorid in Gegenwart von Pyridin in Äther β-Chloracetoxy-crotonaldehyd-anil (?) (S. 127) (BENARY, *B.* **60**, 1827, 1835).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. o. — Schmilzt beim Eintauchen in ein auf 61° erhitztes Bad (THIELEPAPE, *B.* **55**, 130). $Kp_{2,5-5}$: 128—134°. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder Äther wieder in die höherschmelzende Form über.

2.4-Bis-phenylimino-pentan, Acetylaceton-dianil $C_{17}H_{18}N_2 = C_6H_5 \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):N \cdot C_6H_5$. *B.* Das Zinkchlorid-Doppelsalz entsteht beim Erwärmen von Acetylaceton mit Anilin, Zinkchlorid und etwas Alkohol (SCHEIBE, *B.* **56**, 148). Das Hydrochlorid bildet sich aus Acetylaceton-monoanil (H 204) und Anilinhydrochlorid in siedendem Alkohol (SCH.). — Öl. Zerfällt rasch in Acetylaceton-monoanil und Anilin. — $C_{17}H_{18}N_2 + HCl$. Ziemlich beständige gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 218°. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: SCH., *B.* **56**, 140. — $C_{17}H_{18}N_2 + ZnCl_2$. Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 256°.

1-Phenylimino-2-methyl-butanon-(3) bzw. **1-Anilino-2-methyl-buten-(1)-on-(3) („Anilinomethylenbutanon")** bzw. **Oxymethylen-butanon-anil** $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ bzw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ bzw. $C_6H_5 \cdot N:C(CH_3) \cdot C(CH_3):CH \cdot OH$ (E I 178). Nadeln (aus Alkohol). F: 128° (BENARY, MEYER, CHARISIUS, *B.* **59**, 109; vgl. B., *B.* **59**, 600).

4-Phenylimino-3-methyl-pentanon-(2), ms-Methyl-acetylaceton-monoanil $C_{12}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot N:C(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus ms-Methyl-acetylaceton und Anilin auf dem Wasserbad (v. BRAUN, GMELIN, PETZOLD, *B.* **57**, 387). — Öl. Kp_{12}: 153—155°.

Glutacondialdehyd-dianil bzw. **1-Anilino-pentadien-(1.3)-al-(5)-anil** $C_{17}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot C_6H_5$ bzw. $C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 204; E I 178). *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus dem Natriumsalz des Glutacondialdehyds und Anilin in wäßrig-methylalkoholischer Salzsäure (BAUMGARTEN, *B.* **57**, 1626). Über Bildung des Hydrochlorids durch Einw. von p-Toluolsulfochlorid auf Anilin + Pyridin vgl. EBEL, *B.* **60**, 2083, 2084. — F: 95—96° (SHIMIDZU, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, Nr. 542, S. 46; *C.* **1927** II, 258).

H 204, Z. 21 v. o. statt „A. **333**, *368, 369" lies „A.* **330**, *368, 369".*

Hydrochlorid $C_{17}H_{16}N_2 + HCl$. F: 139—140° (BAUMGARTEN, *B.* **57**, 1626), 158—159° (SHIMIDZU, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, Nr. 542, S. 46; *C.* **1927** II, 258). — Hydrobromid. α-Form $C_{17}H_{16}N_2 + HBr$. F: 174° (SH.). — β-Form $C_{17}H_{16}N_2 + HBr + 1,5\,H_2O$. F: 162° (SH.). Verliert im Vakuum Wasser und schmilzt dann bei 158° (SH.). — Perchlorat $C_{17}H_{16}N_2 + HClO_4$. Tiefrote, stahlblau glänzende Tafeln (aus Methanol + Überchlorsäure) (PFEIFFER, RHEINBOLDT, WOLF, *A.* **441**, 275). Lichtabsorption in Alkohol: KÖNIG, *Z. ang. Ch.* **38**, 747. — Verbindung des Hydrochlorids mit Zinkchlorid $5\,C_{17}H_{16}N_2 + 5\,HCl + 2\,ZnCl_2$. Grün glänzende Krystalle, die beim Zerreiben ein rostbraunes Pulver geben (PF., RH., W., *A.* **441**, 276). — Verbindung mit Cadmiumchlorid $C_{17}H_{16}N_2 + 2\,CdCl_2$. Rostbraunes Pulver (PF., RH., W.). — Trichloracetat $C_{17}H_{16}N_2 + CCl_3 \cdot CO_2H + CH_3 \cdot OH$. Rote Nadeln mit blauem Oberflächenglanz (aus Methanol + Trichloressigsäure) (PF., RH., W.).

α-Chlor-glutacondialdehyd-dianil bzw. **2-Chlor-1-anilino-pentadien-(1.3)-al-(5)-anil** $C_{17}H_{15}N_2Cl = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CHCl \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot C_6H_5$ bzw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH:CCl \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot C_6H_5$ (H 205). Zur Bildung aus α-Chlor-glutacondialdehyd und Anilin vgl. BAUMGARTEN, *B.* **58**, 2020. — $C_{17}H_{15}N_2Cl + HCl$. Rotviolette Nadeln (aus Alkohol). F: 119° (Zers.). — $C_{17}H_{15}N_2Cl + HCl + 2\,H_2O$. Rotviolette Nadeln (aus Alkohol). Gibt über Schwefelsäure im Vakuum 1 Mol Wasser ab.

α-Brom-glutacondialdehyd-dianil bzw. **2-Brom-1-anilino-pentadien-(1.3)-al-(5)-anil** $C_{17}H_{15}N_2Br = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CHBr \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot C_6H_5$ bzw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH:CBr \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus dem Natriumsalz des α-Brom-glutacondialdehyds beim Behandeln mit Anilin und Bromwasserstoffsäure (BAUMGARTEN, *B.* **58**, 2021). — $C_{17}H_{15}N_2Br + HBr + H_2O$. Blaurote Stäbchen (aus Alkohol). F: 135—136° (Zers.) bei raschem Erhitzen.

α-Jod-glutacondialdehyd-dianil bzw. **2-Jod-1-anilino-pentadien-(1.3)-al-(5)-anil** $C_{17}H_{15}N_2I = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CHI \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot C_6H_5$ bzw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH:CI \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot C_6H_5$. *B.* Das Dihydrojodid bildet sich bei der Einw. von Anilin und Jodwasserstoffsäure auf das Natriumsalz des α-Jod-glutacondialdehyds in Methanol (BAUMGARTEN, *B.* **58**, 2022). — Das

Dihydrojodid gibt bei kurzem Kochen mit verd. Alkohol 1-Phenyl-3-jod-pyridiniumjodid. — $C_{17}H_{15}N_2I + 2\,HI + H_2O$. Blaue Nadeln. F: 133—135° (Zers.).

1-Phenyliminomethyl-cyclopentanon-(2) bzw. **1-Anilinomethylen-cyclopentanon-(2)** $C_{12}H_{13}ON = C_6H_5\cdot N{:}CH\cdot HC\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}$ bzw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CH{:}C\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}$. *B.* Aus 1-Oxy-methylen-cyclopentanon-(2) (E I 7, 311) und Anilin in Alkohol (BLOUNT, PERKIN, PLANT, *Soc.* **1929**, 1986). — Gelbe Nadeln. F: 174°.

Monoanil des Oxymethylen-mesityloxyds $C_{13}H_{15}ON = (CH_3)_2C{:}CH\cdot C({:}N\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CHO$ oder $(CH_3)_2C{:}CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH{:}N\cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Formen. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 60° (PAULY, STRASSBERGER, *B.* **60**, 1680).

1-Phenyliminomethyl-cyclohexanon-(2) bzw. **1-Anilinomethylen-cyclohexanon-(2)** $C_{13}H_{15}ON = C_6H_5\cdot N{:}CH\cdot HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CO\cdot CH_2}{>}CH_2$ bzw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CH{:}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CO\cdot CH_2}{>}CH_2$ (E I 179). *B.* Aus 1-Benzoyloxymethylen-cyclohexanon-(2) und Anilin (v. AUWERS, BUSCHMANN, HEIDENREICH, *A.* **435**, 296). — F: 157—158°.

3-Methyl-1-phenyliminomethyl-cyclohexanon-(6) bzw. **3-Methyl-1-anilinomethylen-cyclohexanon-(6)** $C_{14}H_{17}ON = C_6H_5\cdot N{:}CH\cdot HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CO\text{———}CH_2}{>}CH_2$ bzw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CH{:}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CO\text{———}CH_2}{>}CH_2$. *B.* Aus 3-Methyl-1-oxymethylen-cyclohexanon-(6) (E II 7, 534) in Methanol und Anilin in verd. Essigsäure (v. AUWERS, v. SASS, WITTEKINDT, *A.* **444**, 210). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 150,5—151,5°. Leicht löslich in Benzol, mäßig in Alkohol, schwer in Äther. — Gibt mit Hydroxylamin eine Verbindung $C_{14}H_{18}ON_2$ vom Schmelzpunkt 130—131°. Reagiert nicht mit Phenylhydrazin oder Semicarbazid.

2.4-Dimethyl-1-phenyliminomethyl-cyclohexanon-(6) bzw. **2.4-Dimethyl-1-anilino-methylen-cyclohexanon-(6)** $C_{15}H_{19}ON = C_6H_5\cdot N{:}CH\cdot HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CO\text{———}CH_2}{>}CH\cdot CH_3$ bzw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CH{:}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CO\text{———}CH_2}{>}CH\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-1-oxymethylen-cyclo-hexanon-(6) in Methanol und Anilin in 30%iger Essigsäure (v. AUWERS, v. SASS, WITTEKINDT, *A.* **444**, 208). — Gelbliches Öl. Kp_{23}: 218—220°. Erstarrt bei langem Aufbewahren teilweise. — Beim Erwärmen mit essigsaurem Semicarbazid in verd. Alkohol erhält man das Disemicarbazon des 2.4-Dimethyl-1-formyl-cyclohexanons-(6).

Monoanil des Cyclohexan-cyclopentandion-(3′.4′)-spirans-(1.1′) $C_{16}H_{19}ON = H_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}{>}C\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot C{:}N\cdot C_6H_5}{CH_2\cdot CO}$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus Cyclohexan-cyclo-pentandion-(3′.4′)-spiran-(1.1′) und Anilin (KON, *Soc.* **121**, 523). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 106°.

Monoanil des Cyclopentan-cyclohexandion-(3′.5′)-spirans-(1.1′) $C_{16}H_{19}ON = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\cdot CH_2}{H_2C\cdot CH_2}{>}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot C({:}N\cdot C_6H_5)}{CH_2\text{———}CO}{>}CH_2$. *B.* Durch kurzes Kochen von Cyclopentan-cyclo-hexandion-(3′.5′)-spiran-(1.1′) mit überschüssigem Anilin (NORRIS, THORPE, *Soc.* **119**, 1207). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 171°.

3-Phenylimino-d-campher, [d-Campher]-chinon-anil-(3) $C_{16}H_{19}ON$, Formel I auf S. 122 (H 206; E I 179). Lichtabsorption in Chloroform: SINGH, RAI, *J. indian chem. Soc.* 4, 394; *C.* **1927** I, 1448.

[d-Campher]-chinon-oxim-(3)-N-phenyläther, 3-Isonitroso-d-campher-N-phenyläther $C_{16}H_{19}O_2N = C_8H_{14}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C{:}N({:}O)\cdot C_6H_5}$. *B.* Durch Erwärmen von 3-Diazo-d-campher (E II 7, 557) mit Nitrosobenzol auf 65° (FORSTER, SAVILLE, *Soc.* **117**, 761). — Gelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 78°. $[\alpha]_D$: + 92,0° (Chloroform; c = 0,8). — Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Aluminium und feuchtem Äther 3-Anilino-d-campher.

Monoanil des Cyclohexan-[cyclohexandion-(3′.5′)]-spirans-(1.1′) $C_{17}H_{21}ON = H_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}{>}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot C({:}N\cdot C_6H_5)}{CH_2\text{———}CO}{>}CH_2$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Durch Kochen von Cyclohexan-[cyclohexandion-(3′.5′)]-spiran-(1.1′) mit Anilin (NORRIS, THORPE, *Soc.* **119**, 1206). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 162,5°.

2-Phenyliminomethyl-l-epicampher bzw. **2-Anilinomethylen-l-epicampher** $C_{17}H_{21}ON$, Formel II bzw. III (sterisch dem d-Campher entsprechend). *B.* Aus 2-Oxymethylen-l-epicampher

```
H2C—C(CH3)—CO           H2C—C(CH3)—CH·CH:N·C6H5      H2C—C(CH3)—C:CH·NH·C6H5
 |   C(CH3)2  |          |   C(CH3)2  |                |   C(CH3)2  |
H2C—CH      C:N·C6H5    H2C—CH        CO             H2C—CH———————CO
     I.                          II.                          III.
```

(E II 7, 560) in Methanol und Anilin in 30%iger Essigsäure (PERKIN, TITLEY, *Soc.* **119**, 1100). — Gelbliche Nadeln (aus Benzin). F: 101°. $[\alpha]_D$: —271,5° (Benzol; c = 0,3).

3-Phenyliminomethyl-d-campher bzw. **3-Anilinomethylen-d-campher** $C_{17}H_{21}ON$, Formel IV bzw. V (H 206). Blättchen (aus Ligroin). F: 168—170° (RUPE, SEIBERTH, KUSSMAUL, *Helv.* **3**, 89), 165—167° (R., DIEHL, *Helv.* **4**, 394).

```
      H2C—C(CH3)—CO                       H2C—C(CH3)—CO
IV.    |   C(CH3)2  |               V.     |   C(CH3)2  |
      H2C—CH——————CH·CH:N·C6H5            H2C—CH      C:CH·NH·C6H5
```

Benzochinon-(1.4)-monoanil, Chinonanil $C_{12}H_9ON = C_6H_5·N:C_6H_4:O$ (H 206; E I 180). *B.* Beim Schütteln einer äther. Lösung von 4-Oxy-diphenylamin mit Silberoxyd (WIELAND, ROTH, *B.* **53**, 229).

H 207, Z. 6 v. o. statt „M. 9, 475" lies „M. 9, 415".

Benzochinon-(1.4)-monoxim-N-phenyläther, Chinonaniloxyd $C_{12}H_9O_2N = C_6H_5·N(:O):C_6H_4:O$. *B.* Neben Diphenylamin beim Schütteln einer Lösung von Diphenylstickstoffoxyd $(C_6H_5)_2NO$ (Syst. Nr. 1932; vgl. E I 15, 4) in Äther mit 2n-Salzsäure (WIELAND, ROTH, *B.* **53**, 229). — Hellbraune Nadeln oder Prismen (aus Essigester). F: 142°. Leicht löslich in Alkoholen und in Benzol und Chloroform, schwerer in Essigester, schwer in Äther. Löst sich in wäßr. Mineralsäuren mit gelber Farbe, in konz. Schwefelsäure orangefarben, in warmer Natronlauge unter Zersetzung mit roter Farbe. Wird durch Zinkstaub in Eisessig zu 4-Oxy-diphenylamin reduziert.

Benzochinon-(1.4)-imid-anil, Chinon-imid-anil, Phenylchinondiimid $C_{12}H_{10}N_2 = C_6H_5·N:C_6H_4:NH$ (H 207; E I 180). Löst sich in einem Gemisch aus 94 Vol. Alkohol und 6 Vol. Eisessig und in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe; Absorptionsspektrum der Lösungen: KEHRMANN, GOLDSTEIN, v. SALIS, *Helv.* **10**, 38. — Liefert beim Behandeln mit Eisessig in absol. Äther oder mit kleinen Mengen Chlorwasserstoff in Äther + Alkohol 2.5-Bis-[4-anilino-anilino]-benzochinon-(1.4)-imid-anil (Syst. Nr. 1874; vgl. H 14, 143) (GOLDSCHMIDT, WURZSCHMITT, *B.* **55**, 3221, 3224). Bei der Einw. von Anilin und Essigsäure in Alkohol + Äther oder in kaltem wäßrigem Alkohol erhält man 2.5-Dianilino-benzochinon-(1.4)-imid-anil und geringere Mengen 2.5-Bis-[4-anilino-anilino]-benzochinon-(1.4)-imid-anil (G., W.).

Benzochinon-(1.4)-dianil, Chinondianil, Diphenylchinondiimid $C_{18}H_{14}N_2 = C_6H_5·N:C_6H_4:N·C_6H_5$ (H 207; E I 180). Absorptionsspektrum in Alkohol und in konz. Schwefelsäure: LIFSCHITZ, Mitarb., *R.* **43**, 417.

Benzochinon-(1.4)-anil-oxim, Chinon-anil-oxim bzw. **4-Nitroso-diphenylamin** $C_{12}H_{10}ON_2 = C_6H_5·N:C_6H_4:N·OH$ bzw. $C_6H_5·NH·C_6H_4·NO$ (H 207). Darstellung durch Behandlung von Diphenylnitrosamin mit Chlorwasserstoff in Alkohol + Äther: GOLDSCHMIDT, WURZSCHMITT, *B.* **55**, 3224. — Hemmt die Autoxydation von trocknenden Ölen (TARADOIRE, *C. r.* **183**, 508). — Liefert bei der Einw. von Hydroxylamin 4-Azido-diphenylamin (ANGELI, PIERONI, *R. A. L.* [5] **32** I, 152, 452).

β-Phenylimino-propiophenon bzw. **ω-Anilinomethylen-acetophenon** $C_{15}H_{13}ON = C_6H_5·N:CH·CH_2·CO·C_6H_5$ bzw. $C_6H_5·NH·CH:CH·CO·C_6H_5$ (H 208). Liefert mit Chloracetylchlorid bei Gegenwart von Natriumcarbonat β-Chloracetoxy-zimtaldehyd-anil (?) (S. 129) (BENARY, *B.* **60**, 1827, 1835). Beim Kochen mit Phenylhydrazin in Alkohol entsteht 1.5-Diphenyl-pyrazol (v. AUWERS, MAUSS, *A.* **452**, 198).

4-Chlor-β-phenylimino-propiophenon bzw. **4-Chlor-ω-anilinomethylen-acetophenon** $C_{15}H_{12}ONCl = C_6H_5·N:CH·CH_2·CO·C_6H_4Cl$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Analog der folgenden Verbindung (BENARY, *B.* **61**, 2253). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 163—164°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

4-Brom-β-phenylimino-propiophenon bzw. **4-Brom-ω-anilinomethylen-acetophenon** $C_{15}H_{12}ONBr = C_6H_5·N:CH·CH_2·CO·C_6H_4Br$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus dem Natriumsalz des 4-Brom-ω-oxymethylen-acetophenons (E II 7, 613) und Anilinhydrochlorid in Wasser (BENARY, *B.* **61**, 2252). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 178°.

3-Nitro-β-phenylimino-propiophenon bzw. **3-Nitro-ω-anilinomethylen-acetophenon** $C_{15}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BENARY, *B.* **61**, 2254). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 151° (unter Braunfärbung).

Phenylmalondialdehyd-monoanil bzw. **Anilinomethylen-phenylacetaldehyd** $C_{15}H_{13}ON = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CHO$ bzw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CHO$. *B.* Aus Oxymethylen-phenylacetaldehyd (E II 7, 613) und 1 Mol Anilin in wenig Alkohol (RUPE, KNUP, *Helv.* **10**, 306). — Gelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 132°. Löslich in Benzin und Benzol. Unlöslich in Alkalien.

Phenylmalondialdehyd-dianil bzw. **Anilinomethylen-phenylacetaldehyd-anil** $C_{21}H_{18}N_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH:N\cdot C_6H_5$ bzw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CH:N\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von 2 Mol Anilin auf Oxymethylen-phenylacetaldehyd (E II 7, 613) oder auf Methoxymethylen-phenylacetaldehyd (E II 8, 152) in Alkohol (RUPE, HUBER, *Helv.* **10**, 856). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 137—139°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Phenylmalondialdehyd-anil-oxim bzw. **Hydroxylaminomethylen-phenylacetaldehyd-anil** $C_{15}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH:N\cdot OH$ bzw. $C_6H_5\cdot N:CH\cdot C(C_6H_5):CH\cdot NH\cdot OH$ bzw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus Hydroxylaminomethylen-phenylacetaldehyd (E II 7, 614) und Anilin in wenig Eisessig (RUPE, KNUP, *Helv.* **10**, 306). — Nadeln (aus Alkohol). F: 179°. Löslich in Äther, Benzol und Benzin.

β-Phenylimino-butyrophenon, Benzoylaceton-anil bzw. **2-Anilino-1-benzoyl-propen-(1)** $C_{16}H_{15}ON = C_6H_5\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ bzw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (H 208). *B.* Durch Erhitzen von 2-Äthoxy-1-benzoyl-propen-(1) (E II 8, 157) mit Anilin auf 120° (CLAISEN, *B.* **59**, 147).

Benzoylaceton-dioxim-N.N'-diphenyläther $C_{22}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(:O):C(CH_3)\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5):N(:O)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Aufbewahren von Benzoylaceton mit der berechneten Menge Phenylhydroxylamin und wenig Natronlauge im verschlossenen Gefäß (BAMBERGER, *B.* **57**, 2086; vgl. WEITNAUER, Dissert. [Zürich 1904], S. 32). — Hellgelbe Nadeln. F: 176—176,5° im auf 165° vorgewärmten Bad).

Dianil des 2-Formyl-hydrozimtaldehyds $C_{22}H_{20}N_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot C_6H_5$. Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 154° (v. BRAUN, ZOBEL, *B.* **56**, 2140). Schwer löslich in Alkohol.

p-Toluylacetaldehyd-anil bzw. **4-Methyl-ω-anilinomethylen-acetophenon, [β-Anilino-vinyl]-p-tolyl-keton** $C_{16}H_{15}ON = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bzw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 4-Methyl-ω-oxymethylen-acetophenons (E II 7, 624) und Anilinhydrochlorid in Wasser (BENARY, MEYER, CHARISIUS, *B.* **59**, 111). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 164—165°. Leicht löslich in Methanol und Aceton, schwer in Chloroform, unlöslich in Petroläther und Wasser.

3-Phenylimino-1-phenyl-pentanon-(1), Monoanil des ω-Propionyl-acetophenons $C_{17}H_{17}ON = C_6H_5\cdot N:C(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von ω-Propionyl-acetophenon mit Anilin (LOVETT, ROBERTS, *Soc.* **1928**, 1977). — Prismen (aus Petroläther). F: 48—49°. Leicht löslich in Petroläther.

α-Phenyliminomethyl-α-benzyl-aceton bzw. **α-Benzyl-α-anilinomethylen-aceton** $C_{17}H_{17}ON = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$ bzw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CH:C(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung des α-Benzyl-α-oxymethylen-acetons (E II 7, 627) und Anilinhydrochlorid in wäßr. Lösung (RUPE, MÜLLER, *Helv.* **4**, 851). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 130—134°.

2-Brom-1-phenylimino-indanon-(3) bzw. **2-Brom-1-anilino-inden-(1)-on-(3)** $C_{15}H_{10}ONBr = C_6H_5\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{CHBr}>CO$ bzw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{CBr}>CO$ (H 209). *B.* Beim Erwärmen von 1-Chlor-2-brom-inden-(1)-on-(3) mit überschüssigem Anilin in Alkohol (HANSON, JAMES, *Soc.* **1928**, 2984).

2.4.5.6.7-Pentabrom-1-phenylimino-indanon-(3) bzw. **2.4.5.6.7-Pentabrom-1-anilino-inden-(1)-on-(3)** $C_{15}H_6ONBr_5 = C_6H_5\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6Br_4}{CHBr}>CO$ bzw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6Br_4}{CBr}>CO$. *B.* Beim Erwärmen von Perbromindon (E II 7, 318) mit Anilin (ZINCKE, *A.* **435**, 173). — Rote Nadeln (aus Eisessig) oder Tafeln (aus Benzol). F: 224° (Zers.). Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.

1-Oxo-2-phenyliminomethyl-hydrinden, 2-Phenyliminomethyl-hydrindon-(1) bzw. **2-Anilinomethylen-hydrindon-(1)** $C_{16}H_{13}ON = C_6H_5\cdot N:CH\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CO}>C_6H_4$ bzw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CH:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CO}>C_6H_4$ (E I 181). *B.* Aus 2-Oxymethylen-hydrindon-(1) und Anilin

in verd. Natronlauge (RUPE, WIELAND, *Helv.* **9**, 1007). — Gelbgrüne Blättchen (aus Alkohol). F: 215—217° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Pyridin, Eisessig, Ameisensäure und Chloroform. — Liefert mit Brom in Chloroform bei 0° ein Dibromid $C_{16}H_{13}ONBr_2$ (Nadeln aus Alkohol), das oberhalb 250° verkohlt. — Hydrochlorid $C_{16}H_{13}ON + HCl$. Gelbe Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

2-Anilinomethylen-hydrindon-(1)-oxim $C_{16}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH:C<^{CH_2}_{C(:N\cdot OH)}>C_6H_4$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus 2-Anilinomethylen-hydrindon-(1), Hydroxylaminhydrochlorid und Kaliumacetat in wäßr. Pyridin (RUPE, WIELAND, *Helv.* **9**, 1008). — Rötlichgelb, amorph. Verkohlt bei ca. 170°. Löslich in Pyridin. — $C_{16}H_{14}ON_2 + HCl$. Grüngelb.

Naphthochinon-(1.2)-anil-(1) $C_{16}H_{11}ON$, Formel I (H 209). *B.* Aus 1-Anilino-naphthol-(2) durch Schütteln einer mit etwas Natronlauge versetzten Aceton-Lösung mit Luft (LANTZ, WAHL, *C. r.* **180**, 1351; *Bl.* [4] **37**, 890) oder durch Einw. von Natriumhypochlorit oder Jod-Kaliumjodid-Lösung in wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei ca. +5° (LANTZ, WAHL; Soc. St. Denis, WAHL, LANTZ, D.R.P. 414427, 415317; *C.* **1925** II, 773, 1808; *Frdl.* **15**, 308, 310). — F: ca. 100° (Zers.) (L., W.). Löslich in Äther, Aceton und Schwefelkohlenstoff mit blauer Farbe (L., W.), in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe (Soc. St. Denis, W., L., D.R.P. 414427). — Geht bei der Reduktion mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther wieder in 1-Anilino-naphthol-(2) über (L., W., *C. r.* **180**, 1351; *Bl.* [4] **37**, 892). Liefert bei der Einw. von $NaHSO_3$-Lösung 1-Anilino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) (L., W., *C. r.* **180**, 1668; *Bl.* [4] **37**, 899; Soc. St. Denis, W., L., D.R.P. 415320; *C.* **1925** II, 1808; *Frdl.* **15**, 316). Gibt mit Anilin in Aceton 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-dianil (S. 132) und 1-Anilino-naphthol-(2) (L., W., *C. r.* **180**, 1510; *Bl.* [4] **37**, 894; Soc. St. Denis, W., L., D.R.P. 415318; *C.* **1925** II, 1809; *Frdl.* **15**, 313).

Naphthochinon-(1.4)-monoanil $C_{16}H_{11}ON$, Formel II (H 209). *B.* Aus 4-Anilino-naphthol-(1) in alkal. Lösung durch Einw. von Luft (KALLE & Co., D.R.P. 343057; *C.* **1922** II, 145; *Frdl.* **13**, 1110) oder von Kaliumeisen(III)-cyanid (FRIEDLÄNDER, *A.* **443**, 222). — Darstellung aus α-Naphthol und Nitrosobenzol in wäßrig-alkoholischem Ammoniak: SANDER, *B.* **58**, 828; vgl. FR., *A.* **443**, 221. — F: 104° (FR.). — Liefert beim Erhitzen mit 3-Oxy-thionaphthen in Eisessig an der Luft [4-Anilino-naphthalin-(2)]-[thionaphthen-(2)]-indigo (Syst. Nr. 2643); analog verläuft die Reaktion mit Indoxyl oder besser Isatinanil (FR., *A.* **443**, 215, 222; S., *B.* **58**, 833).

I. ($N\cdot C_6H_5$; O) II. ($N\cdot C_6H_5$; O) III. (O; Cl; $N\cdot C_6H_5$)

2-Chlor-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) $C_{16}H_{10}ONCl$, Formel III. *B.* Aus Nitrosobenzol und 2-Chlor-naphthol-(1) in wäßrig-alkoholischem Ammoniak bei 5° (FRIEDLÄNDER, SANDER, *B.* **57**, 646). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 112°. Leicht löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln. — Unbeständig.

Diphenochinon-(4.4′)-imid-anil, N-Phenyl-diphenochinondiimid $C_{18}H_{14}N_2 = C_6H_5\cdot N:C_6H_4:C_6H_4:NH$. *B.* Beim Schütteln von N-Phenyl-benzidin in Äther mit Blei(IV)-oxyd (GOLDSCHMIDT, *B.* **53**, 61). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 180—181°. Leicht löslich in Äther und Chloroform, schwer in Alkohol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe, die beim Eingießen in Wasser erst in Rot und Gelb übergeht und dann verblaßt. Gibt in Gegenwart von wenig Chlorwasserstoff in Äther auf Zusatz von Alkohol oder von N-Phenyl-benzidin blaue Färbungen.

Diphenochinon-(4.4′)-dianil $C_{24}H_{18}N_2 = C_6H_5\cdot N:C_6H_4:C_6H_4:N\cdot C_6H_5$ (E I 182). *B.* Das Sulfat entsteht bei der Oxydation von Diphenylamin mit Eisen(III)-sulfat in 62%iger Schwefelsäure (THIEL, *Z. El. Ch.* **35**, 275). — Absorptionsspektrum der wäßr. Lösung des Sulfats: TH.

α-Naphthoylacetaldehyd-anil bzw. **ω-Anilinomethylen-α-acetonaphthon, [β-Anilino-vinyl]-α-naphthyl-keton** $C_{19}H_{15}ON = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_{10}H_7$ bzw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus dem Natriumsalz des [β-Oxy-vinyl]-α-naphthyl-ketons (E II 7, 665) und Anilin-hydrochlorid in Wasser (BENARY, MEYER, CHARISIUS, *B.* **59**, 112). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 116—118°.

1-Phenyliminomethyl-2-acetyl-naphthalin, 2-Acetyl-naphthaldehyd-(1)-anil $C_{19}H_{15}ON = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Acetyl-naphthyl-(1)-glyoxylsäure mit 1 Mol Anilin auf 175—180° (FIESER, *Am. Soc.* **51**, 952). — Gelbe Nadeln (aus Benzol oder Essigester). F: 202° (unkorr.). Leicht löslich in Benzol, mäßig in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin und Wasser. Unlöslich in Alkalien. Löst sich in konz. Schwefelsäure unverändert mit grüngelber Fluorescenz.

1-Oxo-2-phenylimino-acenaphthen, Acenaphthenchinon-monoanil $C_{18}H_{11}ON = C_{10}H_6\langle{}^{C:N\cdot C_6H_5}_{CO}$. *B.* Durch Einw. von Nitrosobenzol auf Acenaphthenon in alkoh. Ammoniak (SANDER, *B.* 58, 830). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 189—190°. — Liefert beim Kochen mit 3-Oxy-thionaphthen und Acetanhydrid [Acenaphthen-(1)]-[thionaphthen-(2)]-indigo (Syst. Nr. 2488; vgl. E I 17, 277).

5(oder 6)-Brom-2-oxo-1-phenyliminomethyl-acenaphthen, 5(oder 6)-Brom-acenaphthenon-(1)-aldehyd-(2)-monoanil(?) $C_{19}H_{12}ONBr = C_{10}H_5Br\langle{}^{CH\cdot CH:N\cdot C_6H_5}_{CO}$ (?). *B.* Durch Kochen von 5(oder 6)-Brom-acenaphthenon-(1)-aldehyd-(2) (E II 7, 673) mit Anilin (MAYER, SCHÖNFELDER, *B.* 55, 2974). — Orangerote Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 175°.

Benzil-monoanil $C_{20}H_{15}ON = C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$ (H 210; E I 182). *B.* Bei der Einw. von Luft auf niedrigerschmelzendes Desoxybenzoin-anil (F: 74°) in Alkohol bildet sich primär niedrigerschmelzendes Benzil-monoanil; 2-tägiges Aufbewahren einer alkoh. Lösung von Desoxybenzoin-anil (F: 88°) an der Luft ergibt höherschmelzendes Benzil-monoanil (KNOEVENAGEL, GOOS, *B.* 55, 1936). — Zur Entfernung von beigemengtem Benzil löst man in Benzol, behandelt mit Chlorwasserstoff und zerlegt das Hydrochlorid mit Ammoniak (REDDELIEN, DANILOF, *B.* 54, 3140). — Liefert in der Kalischmelze bei 170—180° Benzilsäure und α-Anilino-diphenylessigsäure (R., D.). — $C_{20}H_{15}ON + SnCl_4$. *B.* Aus den Komponenten in Chloroform (HIEBER, SONNEKALB, *A.* 456, 105). Hellorangefarbenes Pulver. F: 175°. Geht in Zinn(IV)-chlorid-Atmosphäre in eine rote Verbindung $2C_{20}H_{15}ON + 3SnCl_4$ (F: 90°) über, die an der Luft wieder Zinn(IV)-chlorid abgibt.

Benzil-dianil $C_{26}H_{20}N_2 = C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5):N\cdot C_6H_5$ (H 210; E I 182). *B.* Aus ms-Anilino-desoxybenzoin-anil (Syst. Nr. 1873) beim Leiten von Luft durch die Lösung in Benzol oder Toluol oder beim Eintragen in eine Lösung von Jod in flüssigem Ammoniak (STRAIN, *Am. Soc.* 51, 272). — F: 144° (ST.), 143° (ALESSANDRI, *G.* 54, 444). Leicht löslich in Benzol (A., *G.* 54, 443). — Wird von schmelzendem Natriumhydroxyd erst bei ca. 290° angegriffen (REDDELIEN, DANILOF, *B.* 54, 3133). — $C_{26}H_{20}N_2 + SnCl_4$. *B.* Aus je 1 Mol der Komponenten in Chloroform (HIEBER, SONNEKALB, *A.* 456, 105). Goldgelbe Krystalle. F: 225° (unter Braunfärbung). Gibt mit überschüssigem Zinn(IV)-chlorid in Chloroform eine rote Verbindung $C_{26}H_{20}N_2 + 2SnCl_4$, die an der Luft Zinn(IV)-chlorid abgibt.

Benzildioxim-N.N′-diphenyläther, N.N′-Diphenyl-benzildioxim $C_{26}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(:O):C(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5):N(:O)\cdot C_6H_5$. *B.* Neben anderen Produkten bei längerer Einw. von Nitrosobenzol auf Tolan, am besten in Eisessig (ALESSANDRI, *G.* 52 I, 194; 54, 438). — Hellgelbe Prismen (aus Benzol). Zersetzt sich je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens zwischen 205° und 222°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, sehr schwer löslich in Äther, schwer in Benzol, Aceton, Alkohol und Essigester, ziemlich leicht in Chloroform. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Zersetzt sich am Sonnenlicht. Bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam und wäßr. Alkohol erhält man Benzil-dianil. Liefert beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure Benzil und 4-Amino-phenol. Gibt beim Kochen mit Hydroxylamin in verd. Alkohol Benzil-dianil und eine gelbe Substanz, die sich bei 217° zersetzt.

β-Phenylimino-β-phenyl-propiophenon bzw. **ω-[α-Anilino-benzyliden]-acetophenon, β-Anilino-chalkon** $C_{21}H_{17}ON = C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ bzw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (H 211 als α oder β-Anilino-chalkon beschrieben). Zur Konstitution vgl. ROBERTS, TURNER, *Soc.* 1927, 1837. — *B.* Neben Benzanilid beim Kochen von Dibenzoylmethan mit Anilin (R., T., *Soc.* 1927, 1857). — F: 102—103°.

Anthrachinon-monoanil $C_{20}H_{13}ON = C_6H_5\cdot N:C\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}\rangle CO$ (H 211; E I 182). *B.* Bei der Einw. von Nitrosobenzol auf Anthron in Alkohol bei Gegenwart von Ammoniak und Natronlauge (SANDER, *B.* 58, 829). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 123°. — Liefert beim Kochen mit 3-Oxy-thionaphthen und Acetanhydrid [Anthracen-(9)]-[thionaphthen-(2)]-indolignon $C_6H_4\langle{}^{CO}_{S}\rangle C:C\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}\rangle CO$ (Syst. Nr. 2488).

1.5-Bis-phenylimino-pentanon-(2) bzw. **5-Phenylimino-1-anilino-pentadien-(1.3)-ol-(4), Oxyglutacondialdehyd-dianil** $C_{17}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH:N\cdot C_6H_5$ bzw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CH:CH\cdot CH:C(OH)\cdot CH:N\cdot C_6H_5$ bzw. weitere desmotrope Formen, Furfuranilin (H 211). *B.* Das Acetat entsteht bei der Einw. von Eisessig auf eine Lösung von Furfurol und Anilin in Essigester; auf analoge Weise erhält man das Oxalat, Fumarat, d-Tartrat und Citrat (BOEHM, *Ar.* 1929, 140, 141); bei der Umsetzung von Furfurol und Anilin mit Malonsäure in Alkohol erhält man das Salz der Furfurylidenmalonsäure (Syst. Nr. 2596) (B., *Ar.* 1929, 137). — Hydrochlorid $C_{17}H_{16}ON_2 + HCl + H_2O$. Dunkelrote Krystalle (aus wäßrig-alkoholischer Salzsäure).

F: 167—169° (Zers.). Das wasserfreie Salz ist violett und schmilzt bei 173—174° (Zers.). — Acetat $C_{17}H_{16}ON_2 + 2C_2H_4O_2$. Blauviolette Nadeln. F: 63°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig mit blutroter Farbe, löst sich in Essigester und Aceton mit gelbbrauner Farbe (unter Zersetzung?). Zersetzt sich rasch an der Luft sowie in alkoholischer oder essigsaurer Lösung. — Oxalate: $C_{17}H_{16}ON_2 + C_2H_2O_4 + C_2H_5 \cdot OH$. Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 135—136° (Zers.); das bei 80—85° getrocknete Salz ist violett und schmilzt bei 138—139° (Zers.). — $C_{17}H_{16}ON_2 + C_2H_2O_4 + CH_3 \cdot CO_2H$. Violette Nadeln (aus Eisessig). F: 132—133°. — Malonat $C_{17}H_{16}ON_2 + C_3H_4O_4 + {}^1/_2 C_2H_5 \cdot OH$. *B.* Aus Furfuranilin und Malonsäure in Alkohol (B., *Ar.* **1929**, 139). Rote Krystalle (aus Alkohol). F: 107—108° (Zers.). — Fumarat $C_{17}H_{16}ON_2 + C_4H_4O_4 + {}^1/_2 C_2H_5 \cdot OH$. *B.* s. S. 125. Violette Nadeln (aus Alkohol). F: 137—138°. — d-Tartrat $C_{17}H_{16}ON_2 + C_4H_6O_6 + {}^1/_2 C_2H_5 \cdot OH$. Rotviolette Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 159—162°. — Citrat $C_{17}H_{16}ON_2 + C_6H_8O_7 + {}^1/_2 C_2H_5 \cdot OH$. Violette Nadeln (aus Alkohol). F: 130—131°.

1.4-Bis-phenylimino-pentanon-(3) bzw. **4-Phenylimino-1-anilino-penten-(1)-on-(3)** $C_{17}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3):N \cdot C_6H_5$ bzw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C(CH_3):N \cdot C_6H_5$. *B.* Eine Verbindung, der wahrscheinlich diese Konstitution zukommt, entsteht beim Behandeln von Äthoxymethylen-diacetyl mit Anilin in Methanol (DIELS, PETERSEN, *B.* **55**, 3453). — Nadeln (aus Essigester). F: 187—188°. Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol und Eisessig und in warmem Aceton und Chloroform.

1.5-Bis-phenylimino-pentanon-(3) bzw. **1.5-Dianilino-pentadien-(1.4)-on-(3), β.β'-Dianilino-divinylketon, α.α'-Bis-anilinomethylen-aceton** $C_{17}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot C_6H_5$ bzw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Als Hauptprodukt beim Behandeln von γ-Pyron mit Anilin in 25%iger Essigsäure (BORSCHE, BONACKER, *B.* **54**, 2680). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 150°. Ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol. — Liefert beim Erwärmen mit 1 Mol Natriumäthylat-Lösung oder beim Kochen mit verd. Salzsäure 1-Phenyl-pyridon-(4).

3.3.5-Tribrom-cyclopentantrion-(1.2.4)-anil-(1) bzw. **2.4.4-Tribrom-1-anilino-cyclopenten-(1)-dion-(3.5)** $C_{11}H_6O_2NBr_3 = C_6H_5 \cdot N:C\langle{}^{CHBr \cdot CO}_{CO——CBr_2}$ bzw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot C\langle{}^{CBr \cdot CO}_{CO—CBr_2}$ (E I 183). F: 182° (ZINCKE, WEISHAUPT, *A.* **437**, 102).

1.1-Pentamethylen-cyclopentantrion-(2.3.5)-anil-(3) bzw. **3-Anilino-1.1-pentamethylen-cyclopenten-(3)-dion-(2.5)** $C_{16}H_{17}O_2N = H_2C\langle{}^{CH_2 \cdot CH_2}_{CH_2 \cdot CH_2}\rangle C\langle{}^{CO \cdot C:N \cdot C_6H_5}_{CO \cdot CH_2}$ bzw. $H_2C\langle{}^{CH_2 \cdot CH_2}_{CH_2 \cdot CH_2}\rangle C\langle{}^{CO \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_5}_{CO \cdot CH}$. *B.* Beim Kochen von 1.1-Pentamethylen-cyclopentantrion-(2.3.5) mit Anilin (INGOLD, SEELEY, THORPE, *Soc.* **123**, 865). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 150—151°.

5-Phenylimino-1-phenyl-pentandion-(1.3) bzw. **5-Anilino-1-phenyl-penten-(4)-dion-(1.3), α-Anilinomethylen-α'-benzoyl-aceton** $C_{17}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ bzw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Phenyl-pyron-(4) mit Anilin in 0,5n-Essigsäure auf dem Wasserbad (BORSCHE, PETER, *A.* **453**, 159). — Nadeln (aus Methanol). F: 128°.

1-Phenyl-cyclopentantrion-(2.3.5)-monoanil $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot N:C_5H_3O_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Phenyl-cyclopentantrion-(2.3.5) und Anilin in Eisessig (WISLICENUS, MELMS, *A.* **436**, 107). — Orangerote Blättchen (aus Benzol). F: 172°. Unlöslich in Kalilauge.

2-[α-Benzoyl-isopropyl]-benzochinon-(1.4)-anil-(1)-oxim-(4) bzw. **α-[5-Nitroso-2-anilino-phenyl]-isobutyrophenon** $C_{22}H_{20}O_2N_2$, Formel I bzw. II. *B.* Beim Aufkochen von α-[2-Phenylnitrosamino-phenyl]-isobutyrophenon (Syst. Nr. 1873) mit Alkohol (NEBER, Mitarb., *A.* **471**, 134). — Grüne Blättchen. F: 146° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Eisessig.

I. $C_6H_5 \cdot N$ (oben), $\cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, $HO \cdot N$ (unten)   II. $C_6H_5 \cdot NH$ (oben), $\cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, ON (unten)

1.4-Diphenyl-butantrion-(1.2.4)-anil-(2) bzw. **2-Anilino-1.4-diphenyl-buten-(2)-dion-(1.4), α-Anilino-α.β-dibenzoyl-äthylen** $C_{22}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot N:C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ bzw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CO \cdot C_6H_5):CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dibenzoylacetylen und Anilin in Benzol (DUPONT, *Bl.* [4] **41**, 1168). — Gelbe Nadeln mit ${}^1/_2 C_6H_6$ (aus Benzol). Schmilzt benzolhaltig bei 121°, lösungsmittelfrei bei 131°.

1.5-Bis-phenylimino-2.4-diphenyl-pentanon-(3) bzw. **1.5-Dianilino-2.4-diphenyl-pentadien-(1.4)-on-(3), Bis-anilinomethylen-dibenzylketon** $C_{29}H_{24}ON_2 = [C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH(C_6H_5)]_2CO$ bzw. $[C_6H_5\cdot NH\cdot CH:C(C_6H_5)]_2CO$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Bis-oxymethylen-dibenzylketons (E II 7, 835) und Anilinhydrochlorid in Wasser (BENARY, BITTER, *B.* **61**, 1059). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 165—166°.

2-Phenyliminomethyl-anthrachinon, Anthrachinon-aldehyd-(2)-anil $C_{21}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Durch Kochen von 2-Methyl-anthrachinon mit Anilin und Nitrobenzol in Gegenwart von Kaliumcarbonat (CASSELLA & Co., D.R.P. 359138; *Frdl.* **14**, 862). — Gelbliche Krystalle (aus Toluol). F: 185—186°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Gibt mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung eine olivfarbene Küpe.

1-Isoamyl-3-isovaleryl-cyclopentantrion-(2.4.5)-monoanil, Monoanil der Isohumulinsäure (vgl. E II 7, 851) $C_{21}H_{27}O_3N = C_6H_5\cdot N:C_{15}H_{22}O_3$. Gelb. F: 90° (WIELAND, *B.* **58**, 112).

Kupplungsprodukte aus Anilin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-oxo-Verbindungen.

Methylanilino-aceton, Methyl-acetonyl-anilin $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Neben überwiegenden Mengen 1.3-Dimethyl-indol bei der Umsetzung von Methylanilin mit ca. 0,5 Mol Chloraceton, zuletzt auf dem Wasserbad (MEISENHEIMER, Mitarb., *B.* **57**, 1753). — Hellgelbes, etwas zähflüssiges Öl von ziemlich scharfem Geruch. Kp_8: 135—136°. — Pikrat. Gelbe Krystalle.

β-Anilino-butyraldehyd-diäthylacetal $C_{14}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch längeres Kochen von β-Chlor-butyraldehyd-diäthylacetal und Anilin mit Natriumjodid und Kaliumcarbonat in Isoamylalkohol unter Rühren (MASON, *Soc.* **1929**, 1561; vgl. M., *Soc.* **127**, 1033). — Gelbes, etwas zähflüssiges Öl. Kp_{25}: 173—175°; Kp_{12}: 153—154° (M., *Soc.* **127**, 1033). — Gibt beim Kochen mit Phosphorpentoxyd in Benzol Chinaldin und Anilin (M., *Soc.* **127**, 1034; **1926**, 955; **1929**, 1561). — Pikrat. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 188—190° (M., *Soc.* **127**, 1034).

2-Anilino-2-methyl-butanon-(3)-oxim, Methyl-[α-anilino-isopropyl]-ketoxim, Trimethyläthylen-nitrolanilin, Amylennitrolanilin $C_{11}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$ (H 214). *B.* Durch Einw. von Anilin auf Bis-trimethyläthylen-nitrosochlorid (E II 1, 104) oder Trimethyläthylen-isonitrosochlorid (E II 1, 742) in Chloroform (EARL, KENNER, *Soc.* **1927**, 1273, 1274). — F: 143°.

2-Anilino-2-methyl-pentanon-(3)-oxim, Äthyl-[α-anilino-isopropyl]-ketoxim, [2-Methyl-penten-(2)]-nitrolanilin $C_{12}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Äthyl-[α-nitryloxy-isopropyl]-ketoxim (E II 1, 875) mit Anilin in Alkohol (KLINGSTEDT, *B.* **58**, 2370). — Nadeln (aus 30%igem Alkohol). F: 86° (KL.), 100° (MONTAGNE, *A. ch.* [10] **13** [1930], 69).

β-Chloracetoxy-crotonaldehyd-anil $C_{12}H_{12}O_2NCl = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH:C(O\cdot CO\cdot CH_2Cl)\cdot CH_3$. *B.* Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, entsteht aus Formylaceton-ω-anil (S. 120) und Chloracetylchlorid in Äther bei Gegenwart von Pyridin (BENARY, *B.* **60**, 1827, 1835). — Nadeln (aus Alkohol). F: 137,5°. Schwer löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser. — Wird durch alkoh. Kalilauge oder Ammoniak in der Kälte zu Formylaceton-ω-anil verseift.

Anil des 2.2.3.3-Tetramethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanol-(1)-ons-(5) $C_{15}H_{19}ON =$

$$C_6H_5\cdot N:C\left\langle\begin{array}{ll} C(OH)\cdot & C(CH_3)_2 \\ \;| & \;| \\ CH & C(CH_3)_2 \end{array}\right.$$

B. Beim Erhitzen von 2.2.3.3-Tetramethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanol-(1)-on-(5) (E II 8, 18) mit Anilin auf 100° (INGOLD, SHOPPEE, *Soc.* **1928**, 396). — Prismen (aus Ligroin). F: 104°. — Gibt bei langem Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat in Alkohol 1.1.2.2-Tetramethyl-cyclopentandion-(3.4)-dioxim.

Salicyliden-anilin, Salicylaldehyd-anil $C_{13}H_{11}ON = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ (H 217; E I 185). Photoelektrisches Verhalten bei Ultraviolett-Bestrahlung: GALLAGHER, *Bl.* [4] **29**, 965. — Gibt beim Aufbewahren mit Malonsäure in alkoh. Lösung das Anilinsalz der Cumarin-carbonsäure-(3) (BOEHM, *Ar.* **1929**, 712). Beim Erwärmen mit Malonester in Gegenwart von Piperidin auf dem Wasserbad erhält man Cumarin-carbonsäure-(3)-anilid (WAYNE, COHEN, *Soc.* **127**, 457). Liefert beim Kochen mit Phenylisocyanid in Alkohol [2-Oxy-phenyl]-glyoxal-dianil (PASSERINI, *G.* **54**, 670). — Kupfersalz. Braune Krystalle (aus Alkohol) oder Nadeln (aus Xylol). F: 222—226° (ZETZSCHE, SILBERMANN, VIELI, *Helv.* **8**, 600). Leicht löslich in Chloroform und siedendem Alkohol, schwer in siedendem Xylol.

[2-Methoxy-benzyliden]-anilin, 2-Methoxy-benzaldehyd-anil $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (H 217; E I 185). Nadeln (aus Petroläther). F: 33—34° (LANGMANN, HEALY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* **4**, 77; *C.* **1927** II, 687). Kp_{25}: 204—205°. — Geschwindigkeit und Gleichgewicht der Verseifung von in Ligroin gelöstem [2-Methoxy-benzyliden]-anilin mit 0,1 n-Salzsäure: L., H., D.

[3.5-Dibrom-2-oxy-benzyliden]-anilin, 3.5-Dibrom-salicylaldehyd-anil $C_{13}H_9ONBr_2$ = $C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Anilin auf 3.5-Dibrom-2-oxy-benzylidenchlorid oder 3.5-Dibrom-2-oxy-benzylidenbromid in Benzol (LINDEMANN, FORTH, *A.* **435**, 226). Aus 3.5-Dibrom-salicylaldehyd und Anilin in Eisessig (BREWSTER, *Am. Soc.* **46**, 2464). — Rote Nadeln (aus Benzin); F: 105° (L., F.). Orangerote Krystalle (aus Alkohol); F: 91° (BR.). Leicht löslich in Äther und Benzol (L., F.). — Färbt sich in Chlorwasserstoff-Atmosphäre gelb; gibt mit Chlorwasserstoff in Benzol ein gelbes, unbeständiges Hydrochlorid (BR.).

4.4'-Dinitro-diphenyldisulfid-dialdehyd-(2.2')-dianil $C_{26}H_{18}O_4N_4S_2$ = $[C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot S—]_2$. *B.* Beim Behandeln von 5-Nitro-α.β-benzisothiazol-bromphenylat mit Natronlauge, Sodalösung oder Natriumacetat-Lösung an der Luft (FRIES, *A.* **454**, 276). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 183°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, Xylol und Chloroform, schwer in Benzin. — Beim Behandeln mit Chlor in Chloroform entsteht 5-Nitro-α.β-benzisothiazol-chlorphenylat (FR., *A.* **454**, 279).

Salicylaldoxim-N-phenyläther, N-Phenyl-isosalicylaldoxim $C_{13}H_{11}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (H 27, 104; E I 185). Liefert bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol [2-Oxy-benzyl]-anilin (BAMBERGER, *B.* **57**, 2086).

[3-Methoxy-benzyliden]-anilin, 3-Methoxy-benzaldehyd-anil $C_{14}H_{13}ON$ = $C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (H 217; E I 185). Kp_{20}: 206—207° (LANGMANN, HEALY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* **4**, 77; *C.* **1927** II, 687). — Geschwindigkeit und Gleichgewicht der Hydrolyse von in Ligroin gelöstem [3-Methoxy-benzyliden]-anilin mit 0,1n-Salzsäure: L., H., D.

[4-Oxy-benzyliden]-anilin, 4-Oxy-benzaldehyd-anil $C_{13}H_{11}ON$ = $C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (H 218; E I 186). Lagert sich an Benzyliden-4-brom-anilin in Alkohol an unter Bildung der Verbindung $\begin{matrix} HO \cdot C_6H_4 \cdot HC—N \cdot C_6H_5 \\ | \quad\quad | \\ BrC_6H_4 \cdot N—CH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (Syst. Nr. 3512); reagiert analog mit Benzyliden-3-nitro-anilin (INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* **121**, 2797, 2798). Gemische mit 2.6-Dimethyl-4.4-diphenyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester oder 1-Phenyl-2.6-dimethyl-4-[4-oxy-phenyl]-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester färben sich beim Erwärmen erst blau, dann rot, beim Abkühlen und erneuten Schmelzen wieder blau (EMMERT, DIEFENBACH, ECK, *B.* **60**, 2220).

Anisylidenanilin, Anisalanilin, Anisaldehyd-anil $C_{14}H_{13}ON$ = $C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (H 218; E I 186). Photoelektrisches Verhalten bei Ultraviolett-Bestrahlung: GALLAGHER, *Bl.* [4] **29**, 970. Schmelzdiagramm des Systems mit Benzylidenanilin s. u. Geschwindigkeit und Gleichgewicht der Hydrolyse von in Ligroin gelöstem Anisylidenanilin mit 0,1 n-Salzsäure: LANGMANN, HEALY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* **4**, 77; *C.* **1927** II, 687. Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid N-[4-Methoxy-α-acetoxy-benzyl]-acetanilid (Syst. Nr. 1607) (PASSERINI, MACENTELLI, *G.* **58**, 645; vgl. EKELEY, SWISHER, JOHNSON, *G.* **62** [1932], 81; SNYDER, LEWIN, WILEY, *Am. Soc.* **60** [1938], 2025). — Verbindung mit Benzylidenanilin $C_{14}H_{13}ON + 2C_{13}H_{11}N$. Durch thermische Analyse nachgewiesen. F: 33,5° (PASCAL, *C. r.* **177**, 588). Bildet Eutektika mit Anisylidenanilin (F: 25,5°; 60% Anisylidenanilin) und Benzylidenanilin (F: 27,5°; 30% Anisylidenanilin).

[3.5-Dibrom-4-oxy-benzyliden]-anilin, 3.5-Dibrom-4-oxy-benzaldehyd-anil $C_{13}H_9ONBr_2$ = $C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$ (H 218). *B.* Beim Erwärmen von 3.5-Dibrom-1-brommethylen-cyclohexandien-(2.5)-on-(4) mit Anilin in Benzol (LINDEMANN, *A.* **431**, 289). Aus 3.5-Dibrom-4-oxy-benzylidenbromid und Anilin (L.). — Orangefarbene Prismen. F: 150° bis 152°. Unlöslich in Wasser und Benzin, löslich in Eisessig und Alkohol mit gelber Farbe.

4-Oxy-benzaldoxim-N-phenyläther, N-Phenyl-4-oxy-isobenzaldoxim $C_{13}H_{11}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus 4-Oxy-benzaldehyd und Phenylhydroxylamin (BAMBERGER, *B.* **57**, 2086). — Fast farblose Nadeln. F: 214°.

Anisaldoxim-N-phenyläther, N-Phenyl-isoanisaldoxim $C_{14}H_{13}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (H 27, 105). Liefert bei der Hydrierung bei Gegenwart von Platinschwarz in Äther N-Phenyl-N-[4-methoxy-benzyl]-hydroxylamin (CUSMANO, *G.* **51** II, 308).

5-Chlor-2-oxy-acetophenon-anil $C_{14}H_{12}ONCl$ = $C_6H_5 \cdot N:C(CH_3) \cdot C_6H_3Cl \cdot OH$. Krystalle (aus Methanol). F: 117° (SKRAUP, BENG, *B.* **60**, 949).

[6-Oxy-3-methyl-benzyliden]-anilin, 6-Oxy-3-methyl-benzaldehyd-anil $C_{14}H_{13}ON$ = $C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ (H 218; E I 186). Die gelbe Form wandelt sich bei 34° in die rote Form um (JAEGER, *Versl. Akad. Amsterdam* **29**, 9; *C.* **1921** I, 441). — Beide Formen liefern bei der Einw. von 1 Mol Kaliumcyanid in Alkohol unter Luftausschluß eine bei ca. 144° schmelzende gelbe Verbindung $C_{15}H_{14}ON_2$ (MANCHOT, *A.* **388** [1912], 134).

Anil des 3.5-Dibrom-4-oxy-2.6-dimethyl-benzaldehyds $C_{15}H_{13}ONBr_2$ = $C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-4-oxy-2.6-dimethyl-benzylidenbromid und Anilin in

siedendem Benzol (LINDEMANN, *A.* **431**, 296). — Prismen (aus Benzol). F: 212°. Ziemlich leicht löslich in Benzol und Benzin, ziemlich schwer in Alkohol.

[6-Oxy-2.4-dimethyl-benzyliden]-anilin, 6-Oxy-2.4-dimethyl-benzaldehyd-anil $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Aus 6-Oxy-2.4-dimethyl-benzaldehyd und Anilin in siedendem Alkohol (v. AUWERS, SAURWEIN, *B.* **55**, 2379). — Gelbe Nadeln (aus Methanol oder Alkohol). F: 88,5—89°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Methanol und Alkohol.

Anil des 3.5-Dibrom-6-oxy-2.4-dimethyl-benzaldehyds $C_{15}H_{13}ONBr_2 = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Anilin auf 3.5-Dibrom-6-oxy-2.4-dimethyl-benzaldehyd sowie auf 3.5-Dibrom-6-oxy-2.4-dimethyl-benzylidenchlorid in siedendem Benzol (LINDEMANN, FORTH, *A.* **435**, 228). — Rote Nadeln (aus Benzin). F: 180—181°. Leicht löslich in warmem Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff,, schwerer in Benzin, Essigester und Alkohol.

6-Oxy-3-methyl-propiophenon-anil, Anil des 2-Propionyl-p-kresols $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot N:C(C_2H_5) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von 6-Oxy-3-methyl-propiophenon mit Anilin und etwas konz. Salzsäure (v. AUWERS, HILLIGER, WULF, *A.* **429**, 219). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 106—107°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Petroläther, mäßig in Eisessig. — Bei der Einw. von Acetylchlorid erhält man 6-Acetoxy-3-methyl-propiophenon; reagiert analog mit Benzoylchlorid. Liefert beim Kochen mit Phenylhydrazin in Alkohol 6-Oxy-3-methyl-propiophenon-phenylhydrazon.

4-Methoxy-zimtaldehyd-anil $C_{16}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus den Komponenten in Alkohol (VORLÄNDER, GIESELER, *J. pr.* [2] **121**, 239). — Gelbe Blättchen (aus Benzol). F: 125° (korr.). Wird durch konz. Schwefelsäure gelb gefärbt.

β-Chloracetoxy-zimtaldehyd-anil $C_{17}H_{14}O_2NCl = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH:C(O \cdot CO \cdot CH_2Cl) \cdot C_6H_5$. *B.* Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, entsteht beim Erwärmen von ω-Formyl-acetophenon-anil mit Chloracetylchlorid in Gegenwart von Natriumcarbonat auf dem Wasserbad (BENARY, *B.* **60**. 1827, 1835). — Krystalle (aus Alkohol). F: 144°. Schwer löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser.

7-Oxy-4-methyl-hydrindon-(1)-anil $C_{16}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 7-Oxy-4-methyl-hydrindon-(1) mit Anilin und etwas konz. Salzsäure (v. AUWERS, HILLIGER, WULF, *A.* **429**, 234). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 88—89°. Leicht löslich in Äther, Eisessig, Benzol und siedendem Ligroin. Unlöslich in Alkalien. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün. Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid blaugrün gefärbt. — Gibt mit Phenylhydrazin in Alkohol bei 50° 7-Oxy-4-methyl-hydrindon-(1)-phenylhydrazon.

Anil des 4-Methoxy-cinnamylidenacetaldehyds $C_{18}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-cinnamylidenacetaldehyd und Anilin in siedendem Alkohol (VORLÄNDER, GIESELER, *J. pr.* [2] **121**, 244). — Hellgelbe Blättchen (aus Benzol). Ist enantiotrop krystallinisch flüssig; Schmelzpunkt: 125° (korr.); Klärpunkt: 135° (korr.).

2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-anil $C_{17}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ (H 220; E I 186). *B.* Beim Erhitzen von β-Naphthol mit N.N'-Diphenyl-formamidin auf 130° (SHOESMITH, HALDANE, *Soc.* **125**, 2406). — Liefert beim Kochen mit Phenylisocyanid in Alkohol [2-Oxy-naphthyl-(1)]-glyoxal-dianil (S. 133) (PASSERINI, *G.* **54**, 670).

Anil des x-Nitro-2-oxy-naphthaldehyds-(1) $C_{17}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_{10}H_5(NO_2) \cdot OH$. *B.* Aus x-Nitro-2-oxy-naphthaldehyd-(1) (E II 8, 173) und Anilin in warmem Alkohol (MORGAN, REEVES, *Soc.* **121**, 6). — Orangerote Nadeln. F: 252—253°. Schwer löslich in heißer Natronlauge, löslich in alkoh. Natronlauge mit roter Farbe.

Anil des 5-Nitro-2.3-dimethoxy-benzaldehyds $C_{15}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot NO_2$. *B.* Neben dem Anil des 6-Nitro-2.3-dimethoxy-benzaldehyds beim Nitrieren von o-Veratrumaldehyd und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Anilin (PERKIN, ROBINSON, STOYLE, *Soc.* **125**, 2357). — Nadeln (aus Alkohol). F: 122°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. — Hydrochlorid. Färbt sich bei ca. 180° rot, schmilzt bei 200°.

Anil des 6-Nitro-2.3-dimethoxy-benzaldehyds $C_{15}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot NO_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Alkohol). F: 84° (PERKIN, ROBINSON, STOYLE, *Soc.* **125**, 2357). Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — Hydrochlorid. F: 156° (Zers.).

[2.4-Dioxy-benzyliden]-anilin, Resorcylaldehyd-anil $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_3(OH)_2$ (H 222; E I 188). *B.* Beim Erhitzen von Resorcin mit N.N'-Diphenyl-formamidin auf 100° (SHOESMITH, HALDANE, *Soc.* **123**, 2704).

Anil des 3.5-Dibrom-4-oxy-2-methoxy-benzaldehyds $C_{14}H_{11}O_2NBr_2 = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6HBr_2(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3.5-Dibrom-4-oxy-2-methoxy-benzaldehyd mit Anilin in Benzol (LINDEMANN, FORTH, *A.* **435**, 231). — Hellrote Krystalle (aus Alkohol). F: 185°.

Anil des 3.5-Dibrom-2-oxy-4-methoxy-benzaldehyds $C_{14}H_{11}O_2NBr_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6HBr_2(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (LINDEMANN, FORTH, *A.* 435, 230). — Gelbe Nadeln (aus Benzin). F: 105°.

[3.4.α-Trioxy-benzyl]-anilin, Protocatechualdehyd-anilin $C_{13}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(OH)\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Protocatechualdehyd und Anilin in Alkohol (ROSENMUND, BOEHM, *A.* 437, 144). Das Malonat bildet sich beim Erwärmen von Protocatechualdehyd mit Anilin und Malonsäure in Alkohol (R., B.). — Hydrochlorid $C_{13}H_{13}O_3N + HCl$. Gelbbraune Nadeln. F: 231—232°. — Malonat $2C_{13}H_{13}O_3N + C_3H_4O_4$. F: 173°.

[4.α-Dioxy-3-methoxy-benzyl]-anilin, Vanillin-anilin $C_{14}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(OH)\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch gelindes Erwärmen von Vanillin mit 1 Mol Anilin oder mit Anilin und ca. 19%iger Salzsäure (CARRÉ, BARANGER, *Bl.* [4] 43, 73). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 155—156° (Zers.). Gibt bei 115° 1 Mol Wasser ab unter Bildung von Vanillin-anil. — Hydrochlorid $C_{14}H_{15}O_3N + HCl$. Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 143° (Zers.). Geht beim Erhitzen in eine bei 196—198° schmelzende Substanz über.

[4-Oxy-3-methoxy-benzyliden]-anilin, Vanillin-anil $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$ (H 223; E I 188). *B.* Durch Erhitzen von Vanillin-anilin auf 115° (CARRÉ, BARANGER, *Bl.* [4] 43, 74). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 156—157°. — Hydrochlorid $C_{14}H_{13}O_2N + HCl$. Krystallpulver. F: 177° (Zers.). Geht beim Erhitzen in eine bei 196—198° schmelzende Substanz über.

5-Chlor-vanillin-anil $C_{14}H_{12}O_2NCl = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_2Cl(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Chlor-vanillin und Anilin in siedendem Alkohol (HANN, SPENCER, *Am. Soc.* 49, 537). — Gelbliche Prismen. F: 160° (korr.). — Pikrat. Krystalle (aus Alkohol). F: 226—227°.

5-Brom-vanillin-anil $C_{14}H_{12}O_2NBr = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_2Br(OH)\cdot O\cdot CH_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 124° (RAIFORD, HILMAN, *Am. Soc.* 49, 1572).

5.6-Dibrom-vanillin-anil $C_{14}H_{11}O_2NBr_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6HBr_2(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 5.6-Dibrom-vanillin und Anilin in Pyridin auf dem Wasserbad (RAIFORD, HILMAN, *Am. Soc.* 49, 1575). — Braungelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 147°.

5-Jod-vanillin-anil $C_{14}H_{12}O_2NI = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_2I(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Jod-vanillin und Anilin in Alkohol (HANN, *J. Washington Acad.* 14, 79; *C.* 1924 I, 2110). — Tiefrote Krystalle (aus Alkohol). Gibt beim Zerreiben ein orangefarbenes Pulver. F: 152—153°.

6-Nitro-veratrumaldehyd-anil $C_{15}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot NO_2$. *B.* Aus 6-Nitro-veratrumaldehyd und Anilin auf dem Wasserbad (RILLIET, *Helv.* 5, 547). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 121°. Leicht löslich in Benzol, Essigester, Aceton und Chloroform, schwerer in Äther, schwer in Alkohol und Ligroin.

Vanillinoxim-N-phenyläther, N-Phenyl-vanillinisoxim $C_{14}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot N(:O):CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$ (H 27, 125). Citronengelbe Nadeln. F: 217—218° (BAMBERGER, *B.* 57, 2087).

[4.5-Dimethoxy-2-methyl-benzyliden]-anilin, Anil des 4.5-Dimethoxy-o-toluylaldehyds $C_{16}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Anilinsalz der 4.5-Dimethoxy-2-methyl-phenylglyoxylsäure beim Kochen mit Xylol (KURODA, PERKIN, *Soc.* 123, 2109). — Nadeln (aus Petroläther). F: 97°. — Liefert beim Erhitzen mit ca. 14%iger Salzsäure auf dem Dampfbad in der Hauptsache das Hydrochlorid; verdünnt man die erhaltene Lösung mit Wasser und extrahiert mit Äther, so läßt sich 4.5-Dimethoxy-o-toluylaldehyd in fast quantitativer Ausbeute gewinnen. Gibt mit Hydroxylamin das Oxim, mit Semicarbazid das Semicarbazon des 4.5-Dimethoxy-o-toluylaldehyds. — Hydrochlorid $2C_{16}H_{17}O_2N + 2HCl + H_2O$. Orangefarbene Nadeln (aus Essigester), gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). Sintert bei 160° bis 162°; F: 192° (Zers.).

[2.6-Dioxy-4-methyl-benzyliden]-anilin, Atranol-anil $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Atranol (E II 8, 304) und Anilin in Alkohol (PFAU, *Helv.* 9, 664). — Braunrote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: ca. 207—209° (Maquennescher Block). Leicht löslich in Natronlauge mit gelber Farbe, unlöslich in Sodalösung.

Anil des 4.6-Dioxy-3-propyl-benzaldehyds $C_{16}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 4.6-Dioxy-3-propyl-benzaldehyd mit Anilin (SONN, *B.* 54, 774). — Grüngelbe Prismen (aus Benzol). F: 159° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol und Essigester, sehr schwer in Ligroin. Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine schwarzgrüne Färbung.

[2-Oxy-phenyl]-glyoxal-dianil $C_{20}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von Phenylisocyanid mit Phenol auf dem Wasserbad (PASSERINI, *G.* 54, 639) oder mit Salicylaldehyd-anil in wenig Alkohol (P., *G.* 54, 670). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol), gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 150—152° (P., *G.* 54, 640). Leicht löslich in Äther, Chloroform und Aceton (P., *G.* 54, 671). — Liefert beim Erhitzen mit Phenylhydrazin [2-Oxy-phenyl]-glyoxal-bis-phenylhydrazon (P., *G.* 54, 640, 671).

Anisoylacetaldehyd - monoanil bzw. **4 - Methoxy - ω - anilinomethylen - acetophenon** $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ bzw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 4-Methoxy-ω-oxymethylen-acetophenons und Anilinhydrochlorid in Wasser (BENARY, MEYER, CHARISIUS, *B.* **59**, 112). — Hellgelbe Nadeln. F: 158°.

Semicarbazon des 2-[α-Anilino-α-semicarbazino-propionyl]-p-kresols $C_{18}H_{23}O_3N_7$ = $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NH$ $C_6H_5 \cdot NH$ $>C(CH_3) \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Anilino-2.5-dimethyl-cumaranon (Syst. Nr. 2643) mit Semicarbazidhydrochlorid und Natriumacetat in verd. Alkohol auf 40—50° (v. AUWERS, LORENZ, *B.* **59**, 2631). — Nadeln (aus Wasser). F: 216°. Sehr schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

2-Methyl-6-[β-phenylimino-butyryl]-phenol bzw. **2-Methyl-6-[β-anilino-crotonoyl]-phenol** $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ bzw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Methyl-6-acetoacetyl-phenol (E II 8, 330) mit 1,25 Mol Anilin in Alkohol (WITTIG, BLUMENTHAL, *B.* **60**, 1089, 1092). — Gelbe Blättchen. F: 90—91°.

4-Methyl-2-[β-phenylimino-butyryl]-phenol bzw. **4-Methyl-2-[β-anilino-crotonoyl]-phenol** $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ bzw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (WITTIG, BLUMENTHAL, *B.* **60**, 1089). — Gelbe Blättchen (aus Methanol). F: 105—106°. Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine grüne Färbung. — Liefert beim Verreiben mit konz. Schwefelsäure 2.6-Dimethyl-chromon.

• **4-Oxy-naphthochinon-(1.2)-anil-(2)** $C_{16}H_{11}O_2N = C_6H_4<\begin{matrix}CO - C:N \cdot C_6H_5 \\ C(OH):CH\end{matrix}$. Vgl. 2-Anilino-naphthochinon-(1.4), Syst. Nr. 1874.

2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bzw. **4-Anilino-naphthochinon-(1.2)** $C_{16}H_{11}O_2N$, Formel I bzw. II (H 223; E I 188). *B.* Durch Einw. von Anilin und wenig Wasser auf das Kaliumsalz der „1.2-Naphthochinon-4-thiosulfonsäure" (E II 8, 343) (HELLER, *J. pr.* [2] **108**, 273). Aus 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(1)-anil-(4) (S. 132) bei der Einw. von Mineralsäuren in der Kälte (LANTZ, WAHL, *C. r.* **182**, 978; *Bl.* [4] **45**, 750) oder beim Erhitzen mit Natronlauge (GOLDSTEIN, RADOVANOVITCH, *Helv.* **9**, 785). Beim Behandeln von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-dianil (S. 132) mit Salzsäure (L., W., *C. r.* **180**, 1510; *Bl.* [4] **37**, 895).

[Strukturformeln I, II, III: I. O, ·OH, N·C_6H_5; II. O, :O, NH·C_6H_5; III. OH, C:CH, OC, C=C, CO, S]

Bei der Sulfurierung mit rauchender Schwefelsäure bei mäßiger Wärme erhält man je nach den Bedingungen 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[3-sulfo-anil]-(4) (Syst. Nr. 1923) oder ein nicht näher beschriebenes disulfoniertes Produkt (WAHL, LANTZ, *Bl.* [4] **37**, 1634). Gibt beim Behandeln mit Dischwefeldichlorid in Eisessig einen Farbstoff, der Baumwolle aus gelber Küpe violettschwarz färbt; beim Nachchromieren geht die Färbung in Grün über (CASSELLA & Co., D.R.P. 400565; *C.* **1924** II, 2559; *Frdl.* **14**, 756). Liefert bei der Umsetzung mit 3-Oxy-thionaphthen in Eisessig geringe Mengen [3-Oxy-naphthalin-(1)]-[thionaphthen-(2)]-indolignon (Formel III; Syst. Nr. 2539), [4-Anilino-naphthalin-(2)]-[thionaphthen-(2)]-indigo (Formel IV; Syst. Nr. 2643) und [3-Anilino-naphthalin-(1)]-[thionaphthen-(2)]-indolignon (Formel V; Syst. Nr. 2643) (FRIES, EHLERS, *B.* **56**, 1308, 1312); analog verläuft die Reaktion mit 4.5-Benzo-cumaranon in Eisessig (F., E., *B.* **56**, 1306, 1310). Umsetzung mit 6.7-Benzo-cumaranon in

[Strukturformeln IV, V, VI: IV. CO, C=C, CO, S, C=CH, NH·C_6H_5; V. NH·C_6H_5, C:CH, OC, C=C, CO, S; VI. OH, CH:C, C_6H_5·N:C, C=C, CO, S]

IV. V. VI.

Eisessig: F., LEUE, *B.* **55**, 763. Bei der Kondensation mit 3-Oxy-thionaphthen in Gegenwart von Alkohol in Acetanhydrid erhält man [2-Oxy-naphthalin-(1)]-[thionaphthen-(2)]-indolignon-monoanil (Formel VI; Syst. Nr. 2539) und geringe Mengen der Verbindung der Formel V (F., E., *B.* **56**, 1309, 1312).

2-Methoxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_4\begin{cases}CO—C\cdot O\cdot CH_3\\ C(:N\cdot C_6H_5)\cdot \overset{\|}{C}H\end{cases}$ (H 225). *B.* Durch Behandlung von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) mit Dimethylsulfat und Natronlauge (FRIES, EHLERS, *B.* **56**, 1314). — Liefert beim Kochen mit 3-Oxy-thionaphthen in Eisessig [4-Anilino-naphthalin-(2)]-[thionaphthen-(2)]-indigo (Formel IV auf S. 131) und geringere Mengen [3-Anilino-naphthalin-(1)]-[thionaphthen-(2)]-indolignon (Formel V auf S. 231) (FRIES, E.; FRIEDLÄNDER, SANDER, *B.* **57**, 640); reagiert analog mit 4.5-Benzo-cumaranon (FRIES, E., *B.* **56**, 1316).

2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(1)-anil-(4) bzw. **4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-imid-(1)** $C_{16}H_{12}ON_2 = C_6H_4\begin{cases}C(:NH)—C\cdot OH\\ C(:N\cdot C_6H_5)\cdot \overset{\|}{C}H\end{cases}$ bzw. $C_6H_4\begin{cases}C(:NH)—CO\\ C(NH\cdot C_6H_5):\overset{|}{C}H\end{cases}$. *B.* Durch Erhitzen von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) mit überschüssigem Anilin und etwas Benzol oder besser mit Anilin und Kupferpulver in Methanol (LANTZ, WAHL, *C. r.* **185**, 1490; *Bl.* [4] **45**, 752; Soc. St. Denis, LANTZ, WAHL, D.R.P. 444518; *C.* **1927** II, 506; *Frdl.* **15**, 318). Durch Oxydation von Gemischen aus 1-Amino-naphthol-(2) und Anilin mit Luft in Sodalösung oder in Gegenwart von Kupferhydroxyd (L., W., *C. r.* **182**, 977; *Bl.* [4] **45**, 749; Soc. St. Denis, L., W.) oder von Gemischen aus 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) und Anilin mit Luft oder auch mit Hypochlorit, Persulfat oder Jod in Natriumdicarbonat-Lösung (L., W., *C. r.* **182**, 977; *Bl.* [4] **45**, 745, 750; Soc. St. Denis, L., W.). Bei mehrtägiger Einw. von Luft auf ein Gemisch aus 1-Amino-4-anilino-naphthol-(2)-hydrochlorid, Wasser und Ammoniumcarbonat (GOLDSTEIN, RADOVANOVITCH, *Helv.* **9**, 785). — Orangefarbene Blättchen (aus Alkohol). F: 231—234° (Zers.) (L., W., *Bl.* [4] **45**, 750). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol; löst sich in verd. Alkalien mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe (L., W., *Bl.* [4] **45**, 750). Hemmt die Autoxydation von Benzaldehyd (MOUREU, DUFRAISSE, BADOCHE, *C. r.* **183**, 411). — Geht bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid wieder in 1-Amino-4-anilino-naphthol-(2) über (G., R.). Liefert beim Behandeln mit Mineralsäuren in der Kälte (L., W., *C. r.* **182**, 978; *Bl.* [4] **45**, 750) oder beim Erhitzen mit Natronlauge (G., R.) 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4). — Sulfit $C_{16}H_{12}ON_2 + H_2SO_3$. Farblose Nadeln. Gibt beim Trocknen etwas Schwefeldioxyd ab und wird dabei rötlich (L., W., *Bl.* [4] **45**, 753). — Kupfer(II)-salz. Dunkelbraune, metallglänzende Nadeln (aus Pyridin + Alkohol). Unlöslich in Wasser; löslich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe (L., W., *Bl.* [4] **45**, 749).

2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-dianil bzw. **4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-anil-(1)** $C_{22}H_{16}ON_2 = C_6H_4\begin{cases}C(:N\cdot C_6H_5)\cdot C\cdot OH\\ C(:N\cdot C_6H_5)\cdot \overset{\|}{C}H\end{cases}$ bzw. $C_6H_4\begin{cases}C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CO\\ C(NH\cdot C_6H_5):\overset{|}{C}H\end{cases}$. *B.* Aus Naphthochinon-(1.2)-anil-(1) und Anilin in Aceton (LANTZ, WAHL, *C. r.* **180**, 1510; *Bl.* [4] **37**, 894; Soc. St. Denis, WAHL, LANTZ, D.R.P. 415318; *C.* **1925** II, 1809; *Frdl.* **15**, 313). Durch Einw. von Luft auf 1-Anilino-naphthol-(2) und Anilin in Gegenwart von Kupferhydroxyd (L., W., *C. r.* **180**, 1510; *Bl.* [4] **37**, 898; Soc. St. Denis, L., W., D.R.P. 415318; *Frdl.* **15**, 314) oder auf 1-Anilino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) und Anilin in Sodalösung (Soc. St. Denis, L., W., D.R.P. 445525; *C.* **1927** II, 869; *Frdl.* **15**, 320). — Rotbraune Krystalle (aus Chloroform + Ligroin). Sehr leicht löslich in Chloroform, schwer in Methanol, Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (Soc. St. Denis, W., L., D.R.P. 415318; *Frdl.* **15**, 313). Löst sich in Schwefelsäure mit orangebrauner Farbe, in alkoh. Natronlauge mit gelber Farbe (L., W., *Bl.* [4] **37**, 897). — Wird durch Salzsäure zu 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) hydrolysiert (L., W., *C. r.* **180**, 1510; *Bl.* [4] **37**, 895). Lagert sich beim Kochen mit Eisessig in 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) (Syst. Nr. 1874) um (L., W., *C. r.* **180**, 1511; *Bl.* [4] **37**, 897; Soc. St. Denis, W., L., D.R.P. 415319; *C.* **1925** II, 1810; *Frdl.* **15**, 316). Gibt bei allmählichem Eintragen in überschüssiges Anilin bei 160—180° unter Durchleiten von Luft in Gegenwart von Benzoesäure oder Zinkchlorid N-Phenyl-rosindulin (Syst. Nr. 3722; vgl. E I **25**, 643) (L., W., *C. r.* **182**, 707; Soc. St. Denis, W., L., D.R.P. 422119; *C.* **1926** I, 1890; *Frdl.* **15**, 434). — Kupfer(II)-salz $Cu(C_{22}H_{15}ON_2)_2$. Braune Krystalle (aus Nitrobenzol) (L., W., *C. r.* **180**, 1512; *Bl.* [4] **37**, 898; Soc. St. Denis, W., L., D.R.P. 415318).

2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4)-oxim-(1) bzw. **4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-oxim-(1)** bzw. **1-Nitroso-4-anilino-naphthol-(2)** $C_{16}H_{12}O_2N_2$, Formel I bzw. II bzw. III.

I. (N·OH; ·OH; N·C₆H₅) II. (N·OH; :O; NH·C₆H₅) III. (NO; ·OH; NH·C₆H₅)

B. Beim Erwärmen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) mit Hydroxylaminhydrochlorid und wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf 40—50° (GOLDSTEIN, RADOVANOVITCH, *Helv.* **9**, 783). —

Gelbbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 220° (Zers.). Löst sich in warmer Natronlauge mit orangeroter Farbe — Liefert bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid und wäßrig-alkoholischer Salzsäure 1-Amino-4-anilino-naphthol-(2).

2.3-Dioxy-naphthaldehyd-(1)-anil $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_{10}H_5(OH)_2$. Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 199—200° (MORGAN, VINING, *Soc.* **119**, 181).

2.4-Dioxy-naphthaldehyd-(1)-anil $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_{10}H_5(OH)_2$. Citronengelbe Nadeln. Färbt sich bei 245° rot, schmilzt bei 252° (MORGAN, VINING, *Soc.* **119**, 180).

2.5-Dioxy-naphthaldehyd-(1)-anil $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_{10}H_5(OH)_2$. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 209—210° (MORGAN, VINING, *Soc.* **119**, 185).

2.6-Dioxy-naphthaldehyd-(1)-anil $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_{10}H_5(OH)_2$ (H 226). Orangefarbene Nadeln. Schmilzt bei 250—260° (MORGAN, VINING, *Soc.* **119**, 183).

2.7-Dioxy-naphthaldehyd-(1)-anil $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_{10}H_5(OH)_2$ (vgl. H 226)[1]). Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 214—215° (MORGAN, VINING, *Soc.* **119**, 184).

2.8-Dioxy-naphthaldehyd-(1)-anil $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_{10}H_5(OH)_2$. Orangegelbe Nadeln. Färbt sich bei 240° dunkel, schmilzt nicht bis 280° (MORGAN, VINING, *Soc.* **119**, 186, 187).

3.4-Dioxy-naphthaldehyd-(1)-anil $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_{10}H_5(OH)_2$. Tiefrote, grünglänzende Nadeln. F: 200—202° (MORGAN, VINING, *Soc.* **119**, 179).

4.5-Dioxy-naphthaldehyd-(1)-anil $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_{10}H_5(OH)_2$. Dunkelrote, schwach grünglänzende Nadeln. Schwärzt sich bei 200°, schmilzt nicht bis 280° (MORGAN, VINING, *Soc.* **119**, 183).

4.6-Dioxy-naphthaldehyd-(1)-anil $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_{10}H_5(OH)_2$. Dunkelrotes Krystallpulver. Zersetzt sich bei 230—240° (MORGAN, VINING, *Soc.* **119**, 186).

4.7-Dioxy-naphthaldehyd-(1)-anil $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_{10}H_5(OH)_2$. Orangerote, grünglänzende Krystalle (aus Alkohol). Schwärzt sich bei 240°, schmilzt nicht bis 280° (MORGAN, VINING, *Soc.* **119**, 185).

4.8-Dioxy-naphthaldehyd-(1)-anil $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_{10}H_5(OH)_2$ (H 226). Dunkelrote Nadeln. F: 200° (MORGAN, VINING, *Soc.* **119**, 182).

1.4-Dioxy-naphthaldehyd-(2)-anil $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_{10}H_5(OH)_2$. Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 184—185° (MORGAN, VINING, *Soc.* **119**, 181).

1.8-Dioxy-naphthaldehyd-(2)-anil $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_{10}H_5(OH)_2$. Rötlich-goldgelbe Nadeln. F: 229—230° (MORGAN, VINING, *Soc.* **119**, 183).

1-Phenyliminoacetyl-naphthol-(2), α-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-glyoxal-α'-anil $C_{18}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) mit Phenylisocyanid in Alkohol (PASSERINI, *G.* **56**, 367). — Nadeln (aus Alkohol). F: 189—191°. — Liefert beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge 4.5-Benzo-cumarandion und amorphe Produkte.

[2-Acetoxy-naphthyl-(1)]-glyoxal-monoanil $C_{20}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ oder $C_6H_5 \cdot N:C(CHO) \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Produkten bei 8-stdg. Kochen von [2-Oxy-naphthyl-(1)]-glyoxal-dianil mit Acetanhydrid (PASSERINI, MACENTELLI, *G.* **58**, 646). — Krystalle (aus Benzol). F: 155—157°.

[2-Oxy-naphthyl-(1)]-glyoxal-dianil $C_{24}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von Phenylisocyanid mit β-Naphthol in Alkohol (PASSERINI, *R. A. L.* [5] **32** II, 165; *G.* **54**, 187) oder mit 2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-anil in Alkohol (P., *G.* **54**, 670). — Krystalle (aus Alkohol). F: 169—170° (P., *G.* **54**, 188). Ziemlich leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol (P., *G.* **54**, 188). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine violette Färbung (P., *G.* **54**, 188). Die alkoh. Lösung färbt sich bei längerem Kochen rot (P., *G.* **54**, 188). — Beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge erhält man 4.5-Benzo-cumarandion und eine amorphe braune Masse (P., *G.* **54**, 189). Gibt bei 8-stdg. Kochen mit Acetanhydrid [2-Acetoxy-naphthyl-(1)]-glyoxal-dianil, [2-Acetoxy-naphthyl-(1)]-glyoxal-monoanil, Acetanilid und andere Produkte (P., MACENTELLI, *G.* **58**, 643, 645). Liefert mit Phenylhydrazin bei 120—160° [2-Oxy-naphthyl-(1)]-glyoxal-bisphenylhydrazon (P., *R. A. L.* [5] **32** II, 167; *G.* **54**, 188).

[2-Acetoxy-naphthyl-(1)]-glyoxal-dianil $C_{26}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Produkten bei 8-stdg. Kochen von [2-Oxy-naphthyl-(1)]-glyoxal-dianil mit Acetanhydrid (PASSERINI, MACENTELLI, *G.* **58**, 646). — Krystalle (aus Alkohol). F: 185°.

---

[1]) Die Konstitution des 2.7-Dioxy-naphthaldehyds-(1) von GATTERMANN (*A.* **357**, 342) ist fraglich; vgl. dazu MORGAN, VINING, *Soc.* **119**, 184.

[2-Benzoyloxy-naphthyl-(1)]-glyoxal-dianil $C_{31}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus [2-Oxy-naphthyl-(1)]-glyoxal-dianil und Benzoylchlorid in Chinolin (PASSERINI, *R. A. L.* [5] **32** II, 166; *G.* **54**, 188). — Krystalle (aus Alkohol). F: 163—165°. Färbt sich an der Luft rot.

2.4-Dioxy-benzophenon-anil $C_{19}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Man erwärmt Resorcin mit 1 Mol Benzoesäure-phenylimid-chlorid erst auf 50° bis zum Aufhören der Chlorwasserstoff-Entwicklung und erhitzt anschließend auf 150° (STEPHEN, *Soc.* **117**, 1532; vgl. CHAPMAN, *Soc.* **121**, 1678). — Hellgelbe Krystalle (aus Essigester). F: 228—230° (Zers.) (ST.). Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Kochen mit 25%iger Salzsäure 2.4-Dioxy-benzophenon (ST.).

4.4'-Bis-methylmercapto-benzophenon-anil $C_{21}H_{19}NS_2 = C_6H_5\cdot N:C(C_6H_4\cdot S\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4.4'-Bis-methylmercapto-benzophenon mit Anilin und Anilinhydrochlorid auf 140° (SCHÖNBERG, *A.* **436**, 218). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 135°.

2-[β-Phenylimino-butyryl]-naphthol-(1) bzw. **2-[β-Anilino-crotonoyl]-naphthol-(1)** $C_{20}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot OH$ bzw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Acetoacetyl-naphthol-(1) (E II 8, 361) mit Anilin in Alkohol (WITTIG, BLUMENTHAL, *B.* **60**, 1093). — Gelbe Blättchen (aus Benzol + Benzin). F: 156—157°.

Monoanil der Dihydrohumulinsäure (vgl. E II 8, 431) $C_{21}H_{29}O_3N = C_6H_5\cdot N:C_{15}H_{24}O_3$. F: 104—105° (WÖLLMER, *B.* **58**, 677).

[2.3.4-Trioxy-benzyliden]-anilin, Pyrogallolaldehyd-anil $C_{13}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_2(OH)_3$ (H 227). *B.* Beim Erhitzen von 2.3.4-Trioxy-phenylglyoxylsäure mit Anilin (FINGER, EIRICH, *J. pr.* [2] **108**, 250). — Zersetzt sich bei 198°.

[3.4.5.α-Tetraoxy-benzyl]-anilin, Gallusaldehyd-anilin $C_{13}H_{13}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(OH)\cdot C_6H_2(OH)_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Gallusaldehyd und Anilin in Alkohol (ROSENMUND, BOEHM, *A.* **437**, 143). Das Malonat bildet sich beim Erwärmen von Gallusaldehyd mit Malonsäure und Anilin (R., B., *A.* **437**, 144). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt unscharf bei 93°. — Gibt beim Trocknen bei 80° Wasser ab und geht in Gallusaldehyd-anil über. — Hydrochlorid $C_{13}H_{13}O_4N + HCl$. Gelbe Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 226°. — Malonat $2C_{13}H_{13}O_4N + C_3H_4O_4$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 171°. Schwer löslich in Wasser.

[3.4.5-Trioxy-benzyliden]-anilin, Gallusaldehyd-anil $C_{13}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_2(OH)_3$. *B.* Aus Gallusaldehyd-anilin beim Trocknen bei 80° (ROSENMUND, BOEHM, *A.* **437**, 143). — Rote Krystalle. F: 190—192° (Zers.). — Geht beim Auflösen in warmer 25%iger Salzsäure wieder in Gallusaldehyd-anilin über.

[α-Oxy-3.4.5-trimethoxy-benzyl]-anilin, Gallusaldehyd-trimethyläther-anilin $C_{16}H_{19}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(OH)\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei der Einw. von 24%iger Salzsäure auf ein Gemisch von Anilin und Gallusaldehyd-trimethyläther (SONN, MEYER, *B.* **58**, 1100). — Rhomboeder (aus Ligroin). F: 91,5—92°. Sehr leicht löslich in Benzol und Alkohol. — Hydrochlorid. Schmilzt unscharf bei ca. 165°. Ziemlich leicht löslich in Salzsäure.

[2.3.6-Trioxy-4-methyl-benzyliden]-anilin, Thamnolanil $C_{14}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H(OH)_3\cdot CH_3$. *B.* Aus Thamnol (E II 8, 448) und Anilin (ASAHINA, IHARA, *B.* **62**, 1205). — Bräunliche Blättchen. F: 128—129°. Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid erst grün, dann gelbgrün gefärbt.

Embelin-monoanil, „Anilinoembeliasäure" $C_{23}H_{31}O_3N = C_6H_5\cdot N:C_6HO(OH)_2\cdot [CH_2]_{10}\cdot CH_3$. *B.* Bei kurzem Kochen von Embelin (E II 8, 452) mit Anilin in Eisessig (HEFFTER, FEUERSTEIN, *Ar.* **238** [1900], 19). — Dunkelviolette Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 185°. Unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Benzol und Äther. Löslich in alkoh. Natronlauge mit rotvioletter Farbe; beim Verdünnen mit Wasser fällt ein graugrüner Niederschlag. — Wird bei längerem Kochen mit alkoh. Schwefelsäure in Anilin und Embelin gespalten.

Embelin-dianil, „Dianilinoembelin" $C_{29}H_{36}O_2N_2 = (C_6H_5\cdot N:)_2C_6H(OH)_2\cdot [CH_2]_{10}\cdot CH_3$. *B.* Aus Embelin (E II 8, 452) bei 15 Min. langem Kochen mit Anilin (KAUL, RAY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* **6** [1929], 581; *C.* **1930** I, 395). — Dunkelviolette Blättchen (aus Pyridin). F: 167—168°. — Wird durch konz. Salzsäure leicht hydrolysiert.

„Dianilinoembelindioxim" $C_{29}H_{38}O_2N_4$. *B.* Aus Embelin-dianil und Hydroxylaminhydrochlorid in siedendem Pyridin (KAUL, RAY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* **6** [1929], 583; *C.* **1930** I, 395). Aus Embelindioxim durch Einw. von Anilin (K., R., D.). — Bräunliche Nadeln (aus Alkohol). F: 162° (Zers.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure Embelin.

„Dianilinoembelindisemicarbazon" $C_{31}H_{42}O_2N_8$. *B.* Aus Embelin-dianil und Semicarbazidhydrochlorid in siedendem Pyridin (KAUL, RAY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* **6** [1929], 584; *C.* **1930** I, 395). — Braune Nadeln (aus Pyridin). F: 145° (Zers.).

Embelin - dibenzoat - dianil $C_{43}H_{44}O_4N_2 = (C_6H_5 \cdot N:)_2C_6H(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$. *B.* Aus Embelin-dibenzoat (E II **9**, 141) und Anilin bei 150° (KAUL, RAY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* **6** [1929], 584; *C.* **1930** I, 395). Aus Embelin-dianil und Benzoylchlorid in Pyridin (K., R., D.). — Dunkel braunrote, metallisch grünglänzende Nadeln (aus Pyridin). F: 176°. Schwer löslich in Nitrobenzol, Xylol, Anilin, Phenol und Pyridin, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln.

2.4 - Dioxy - isophthalaldehyd - dianil, Resorcin - dialdehyd - (2.4) - dianil $C_{20}H_{16}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot N:CH)_2C_6H_2(OH)_2$. Zur Konstitution vgl. BAKER, KIRBY, MONTGOMERY, *Soc.* **1932**, 2877. — *B.* Aus Resorcin-dialdehyd-(2.4) (E II 8, 455; **9**, 889) und Anilin in Alkohol (TIEMANN, LEWY, *B.* **10** [1877], 2212; vgl. SHOESMITH, HALDANE, *Soc.* **125**, 2407). Beim Erhitzen von Resorcin mit N.N'-Diphenyl-formamidin auf 130° (SH., H., *Soc.* **123**, 2706; **125**, 2407). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 202—203° (SH., H., *Soc.* **125**, 2407), ca. 199° (T., L.). Löslich in Alkohol, kaum löslich in Wasser (T., L.). — Gibt beim Kochen mit Natronlauge 2.4-Dioxy-isophthalaldehyd (SH., H.).

4.5 - Dimethoxy - 2 - phenyliminomethyl - hydrindon - (1) bzw. **4.5 - Dimethoxy - 2 - anilinomethylen-hydrindon-(1)** $C_{18}H_{17}O_3N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2 < \frac{CH_2}{CO} > CH \cdot CH:N \cdot C_6H_5$ bzw. $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_2 < \frac{CH_2}{CO} > C:CH \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4.5-Dimethoxy-2-oxymethylen-hydrindon-(1) (E II 8, 459) und Anilin in Alkohol (RUHEMANN, *B.* **53**, 282). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 168°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

[2.7 - Dioxy - naphthyl - (1)] - glyoxal - dianil $C_{24}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot C_{10}H_5(OH)_2$. *B.* Beim Kochen von 2.7-Dioxy-naphthalin mit Phenylisocyanid in Alkohol (PASSERINI, *G.* **54**, 637). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 174—176°. Löslich in Chinolin.

[2.7 - Dibenzoyloxy - naphthyl -(1)]- glyoxal-dianil $C_{38}H_{26}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot C_{10}H_5(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus [2.7-Dioxy-naphthyl-(1)]-glyoxal-dianil und Benzoylchlorid in Chinolin (PASSERINI, *G.* **54**, 638). — Orangerote Krystalle (aus Alkohol). F: 154—156° (Zers.).

1.4 - Bis - [4 - methoxy - phenyl] - butantrion -(1.2.4)- anil - (2) bzw. **α-Anilino-α.β-dianisoyl-äthylen** $C_{24}H_{21}O_4N = C_6H_5 \cdot N:C(CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ bzw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3):CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Dianisoyl-acetylen und Anilin in Benzol (DUPONT, *Bl.* [4] **41**, 1168). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 138°.

Gossypoldianil („Dianilinogossypol") $C_{42}H_{40}O_6N_2$, Formel I bzw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* **60** [1938], 2194. Das Mol.-Gew. ist in Campher nach RAST bestimmt (CLARK, *J. biol. Chem.* **75**, 736). — *B.* Aus Gossypol (E II 8, 607) und Anilin in der Wärme (CARRUTH, *Am. Soc.* **40** [1918], 658; CLARK, *J. biol. Chem.* **75**, 735; **76**, 230; ADAMS, PRICE, DIAL, *Am. Soc.* **60**, 2158). — Gelbe Stäbchen (aus Benzol), orangegelbe Krystalle (aus Anilin). F: 302—303° (korr.; Zers.) (CL., *J. biol. Chem.* **75**, 735), 303° (Zers.) (A., P., D.). Verhalten der Krystalle im polarisierten Licht: WHERRY, KEENAN bei CL., *J. biol. Chem.* **75**, 735. Sehr schwer löslich (CA., *Am. Soc.* **40**, 651). — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad Gossypol (CL., *J. biol. Chem.* **76**, 233).

I. $[C_6H_5 \cdot N:HC$, OH, HO, HO, CH_3, $(CH_3)_2CH]_2$

II. $[C_6H_5 \cdot N:HC$, O, $CH_3 \cdot CO \cdot O$, $CH_3 \cdot CO \cdot O$, CH_3, $(CH_3)_2CH$, O$]_2$

„Tetraacetylgossypolon-dianil" $C_{50}H_{44}O_{12}N_2$, Formel II. *B.* Beim Behandeln von Tetraacetylgossypolon (E II 8, 611) mit Anilin in Methanol (CLARK, *Am. Soc.* **51**, 1477). — Braune Krystalle (aus Benzol). F: 255—256° (korr.). [BEHRLE]

Kupplungsprodukte aus Anilin und acyclischen sowie isocyclischen Monocarbonsäuren.

Ameisensäure-anilid, Formanilid $C_7H_7ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CHO$ (H 230; E I 190). *B.* Beim Behandeln von Benzaldehyd mit Stickstoffwasserstoffsäure in Benzol bei Gegenwart von viel konz. Schwefelsäure unter Kühlung (KNOLL & Co., SCHMIDT, D.R.P. 427858; *Frdl.* **15**, 221). Beim Einleiten von Kohlenoxyd unter 200 Atm. Druck in ein in Ammoniakatmosphäre auf 180—200° erhitztes Gemisch aus 100 Tln. Anilin, 5 Tln. Methanol und 1 Tl. Natrium (I. G. Farbenind., D.R.P. 445774; *C.* **1927** II, 864; *Frdl.* **15**, 400). Beim Erhitzen von Anilin mit Ammoniumformiat auf ca. 150° unter Durchleiten eines Stickstoffstroms (I. G. Farbenind., D.R.P. 462303; *C.* **1929** I, 2233; *Frdl.* **16**, 361). Aus Anilin und Formamid beim Erwärmen unter 10 mm Druck auf 70°, beim Erhitzen unter 30 mm Druck in Gegenwart von wenig Wasser oder beim Kochen im Vakuum in Gegenwart von wenig Ameisensäure unter Durchleiten von Stickstoff (I. G. Farbenind., D.R.P. 449112; *C.* **1927** II, 2114; *Frdl.* **15**, 234).

Darstellung. FRÖSCHL, BOMBERG (*M.* 48, 573, 574) konnten Formanilid nach den Angaben von WALLACH, WÜSTEN (*B.* **16**, 145; H 230) nur bei Anwendung einer niedrigeren Temperatur (190° statt 250°) erhalten (vgl. a. E I 190). Man kocht 273 cm³ Anilin und 135 cm³ Ameisensäure (D: 1,2) ½ Stde. unter Rückfluß und destilliert das Wasser bei 100° unter vermindertem Druck ab; Ausbeute ca. 90% der Theorie (FARROW, INGOLD, *Soc.* **125**, 2546).

Röntgenographische Untersuchungen an krystallisiertem und geschmolzenem Formanilid: HERZOG, JANCKE, *Z. Phys.* **45**, 198; *C.* **1928** I, 639. F: 47,9° (HASSELBLATT, *Z. anorg. Ch.* **119**, 346). D_4^{56}: 1,114 (McBAIN, HARVEY, SMITH, *J. phys. Chem.* **30**, 314). Viscosität bei 55°: 0,087 g/cm sec (McB., H., SM.). Parachor: SUGDEN, *Soc.* **125**, 1185. Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: PURVIS, *Pr. Cambridge phil. Soc.* **24**, 421; *C.* **1928** II, 1745. Krystallisationsgeschwindigkeit eines Gemisches mit Benzil unter hohem Druck: HAS. Krystallisationsgeschwindigkeit bei Gegenwart von Nitrocellulose: KING, *Trans. Faraday Soc.* **24**, 460; *C.* **1928** II, 1966. Krystallisation gleichmäßig gefärbt erscheinender Formanilid-Krystalle aus der mit Methylviolett versetzten unterkühlten Schmelze: TAMMANN, LAASS, *Z. anorg. Ch.* **172**, 68.

Formanilid zersetzt sich beim Erhitzen in Gegenwart von Katalysatoren; so erhält man beim Leiten des Dampfes über Aluminiumoxyd bei 400° Anilin, Benzonitril und Kohlenoxyd, über Nickel bei 400—410° Anilin, N.N'-Diphenyl-harnstoff, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Wasserstoff (MAILHE, *C. r.* **176**, 689). Über Produkte, die bei der Einw. von Kaliumeisen(III)-cyanid auf die Natriumverbindung entstehen, vgl. ORLOW, *C.* **1929** I, 3090; *Chem. Abstr.* **23** [1929], 1124. Liefert bei der Behandlung mit Schwefeldichlorid und Chlor 2.4-Dichlor-formanilid (BLY, PERKINS, LEWIS, *Am. Soc.* **44**, 2900). Bei der Einw. von Thionylchlorid und Chlor in Chloroform unterhalb 10° entstehen 2.4-Dichlor-formanilid, Phenylisocyaniddichlorid (S. 245), 4-Chlor-und 2.4-Dichlor-phenylisocyaniddichlorid (Syst. Nr. 1670) (BLY, P., L.). Formanilid gibt mit p-Toluolsulfonsäure-dichloramid in essigsaurer Lösung bei 20° in Gegenwart von wenig Salzsäure 70% 4-Chlor-formanilid und 30% 2-Chlor-formanilid (ORTON, BRADFIELD, *Soc.* **1927**, 988, 995); Geschwindigkeit dieser Reaktion in Gegenwart wechselnder Mengen Salzsäure: ORT., BR., *Soc.* **1927**, 989. Zur Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung vgl. FRANCIS, *Am. Soc.* **48**, 1634. Gibt bei der Nitrierung (vgl. E I 190) mit der berechneten Menge Salpetersäure (D: 1,42) in konz. Schwefelsäure bei 20° ca. 80% 4-Nitro-formanilid, ca. 18% 2-Nitro-formanilid und ca. 2% 3-Nitro-formanilid (ARNALL, LEWIS, *J. Soc. chem. Ind.* **48**, 159, 160 T; *C.* **1929** II, 986). Beim Behandeln mit Formaldehyd (vgl. H 232) in verd. Natronlauge erhält man N-Formyl-methylendianilin (S. 137) und geringe Mengen Anhydroformaldehydanilin (REISSERT, HÄNDELER, *B.* **57**, 992). Einw. von p-Toluolsulfonsäure-dichloramid s. o.

Pharmakologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 820. — Verwendung als Weichmacher: H. GNAMM, Die Lösungsmittel und Weichmachungsmittel, 5. Aufl. [Stuttgart 1946], S. 405. — Silbersalz (H 233; E I 190). Vgl. dazu FARROW, INGOLD, *Soc.* **125**, 2546.

Formanilidoxim $C_7H_8ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH:N\cdot OH$ bzw. $C_6H_5\cdot N:CH\cdot NH\cdot OH$ (H 233). *B.* Beim Behandeln von Phenylisocyanid mit Hydroxylaminhydrochlorid in Alkohol (PASSERINI, *G.* **57**, 454). — F: 138° (Zers.). Gibt mit Eisenchlorid eine purpurrote Färbung. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge Phenylcyanamid. — Pikrat. Gelbe Nadeln.

Thioformanilid $C_7H_7NS = C_6H_5\cdot NH\cdot CHS$ (H 233). Reagiert mit Acetonitril und Chlorwasserstoff in Äther unter Bildung von Thioacetamid (ISHIKAWA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 198; *C.* **1927** II, 1268). Bei der analogen Umsetzung mit Benzonitril entstehen Thiobenzamid und geringere Mengen N-Thiobenzoyl-benzamidin (E II **9**, 291).

Ameisensäure-methylanilid, N-Methyl-formanilid $C_8H_9ON = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CHO$ (H 234; E I 190). *Darst.* Man erhitzt ein Gemisch aus 321 g Methylanilin, 300 g 85—90%iger Ameisensäure und 1800 cm³ Toluol zu gelindem Sieden und entfernt das gebildete Wasser als azeotropes Gemisch mit Toluol; wenn ca. 1500 cm³ Toluol abdestilliert sind, fraktioniert man den Rückstand unter vermindertem Druck (Ausbeute ca. 95%) (FIESER, JONES, *Org. Synth.* **20** [1940], 66). — F: 13,6—13,7°; Kp_{22}: 130—132°; Kp_8: 117—121° (F., J.). — Beim Leiten des Dampfes über fein verteiltes Nickel bei 380—400° entsteht N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-harnstoff (MAILHE, *C. r.* **176**, 904). — Verbindung mit Phosphoroxychlorid $C_8H_9ON + POCl_3$. *B.* Aus den Komponenten in Benzol (VILSMEIER, HAACK, *B.* **60**, 120). Zersetzliche Blättchen. Löslich in Benzol, unlöslich in Äther. Gibt bei längerem Erwärmen auf 70° 4-Methylamino-benzaldehyd und N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-formamidiniumchlorid (S. 137). Bei der Einw. von Dimethylanilin unterhalb 10° und Zersetzung des Reaktionsprodukts erhält man 4-Dimethylamino-benzaldehyd und N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-formamidiniumchlorid.

Ameisensäure-äthylanilid, N-Äthyl-formanilid $C_9H_{11}ON = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CHO$ (H 234). *B.* Beim Erhitzen von Äthylanilin mit Äthylformiat und Kohlenoxyd auf 200° unter 200 Atm. Druck (I. G. Farbenind., D.R.P. 445774; *C.* **1927** II, 864; *Frdl.* **15**, 400). — D_4^{55}: 1,024 (McBAIN, HARVEY, SMITH, *J. phys. Chem.* **30**, 314). Viscosität bei 55°: 0,02418 g/cm sec (McB., H., SM.; vgl. McB., *J. phys. Chem.* **30**, 244). — Einw. von Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid: VILSMEIER, HAACK, *B.* **60**, 120 Anm. 4.

N-[γ.γ-Dimethyl-allyl]-formanilid, 4-Formylanilino-2-methyl-buten-(2) $C_{12}H_{15}ON$ = $C_6H_5\cdot N(CHO)\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von 4-Brom-2-methyl-buten-(2) mit der Natriumverbindung des Formanilids in Benzol (CLAISEN, *J. pr.* [2] **105**, 84). — Viscoses Öl. Erstarrt nicht bis —20°. $Kp_{16,5}$: 163—164°. D_{15}^{15}: 1,029. — Liefert beim Erwärmen mit konzentrierter methylalkoholischer Kalilauge [γ.γ-Dimethyl-allyl]-anilin (S. 98).

N-[β.γ.γ-Trimethyl-allyl]-formanilid, 4-Formylanilino-2.3-dimethyl-buten-(2) $C_{13}H_{17}ON$ = $C_6H_5\cdot N(CHO)\cdot CH_2\cdot C(CH_3):C(CH_3)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (CLAISEN, *J. pr.* [2] **105**, 91). — Viscoses Öl. Erstarrt nicht bis —20°. Kp_{16}: 169—171°. Unlöslich in verd. Säuren und Alkalien. — Liefert beim Erwärmen mit methylalkoholischer Kalilauge [β.γ.γ-Trimethyl-allyl]-anilin (S. 98).

N-Anilinomethyl-formanilid, N-Formyl-methylendianilin $C_{14}H_{14}ON_2$ = $C_6H_5\cdot N(CHO)\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von Formanilid mit Formaldehyd in verd. Natronlauge (REISSERT, HÄNDELER, *B.* **57**, 989, 992). — Nadeln (aus Benzol). F: 93°. Leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwerer in Benzol, unlöslich in Wasser. In kalter konzentrierter Salzsäure unverändert löslich. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam Anilin, Methylanilin und Ameisensäure. Wird durch siedende Natronlauge in Anilin, Formaldehyd und Ameisensäure gespalten. Liefert beim Kochen mit Kaliumcyanid-Lösung Anilin, Anilinoessigsäure-amid und geringe Mengen Anilinoessigsäure und Phenyliminodiessigsäure-monoamid.

N-Phenyl-formiminomethyläther, Isoformanilid-O-methyläther, O-Methyl-isoformanilid C_8H_9ON = $C_6H_5\cdot N:CH\cdot O\cdot CH_3$ (H 235). Gibt beim Erwärmen mit Phenylhydroxylamin in Alkohol N-Oxy-N.N'-diphenyl-formamidin (H 15, 8) (LEY, *B.* **35** [1902], 1452); reagiert analog mit p-Tolylhydroxylamin (L.; FARROW, INGOLD, *Soc.* **125**, 2546).

N.N'-Diphenyl-formamidin $C_{13}H_{12}N_2$ = $C_6H_5\cdot N:CH\cdot NH\cdot C_6H_5$ (H 236; E I 190). *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Phenylisocyanid bei der Einw. von Chlorwasserstoff in Aceton oder Methyläthylketon (PASSERINI, *G.* **52** II, 256) oder von Hydroxylaminhydrochlorid in Aceton (P., *G.* **57**, 454); die Salze der Pikrinsäure, Benzoesäure, Milchsäure, Salicylsäure und Mandelsäure (s. u.) entstehen bei der Behandlung von Phenylisocyanid mit den entsprechenden Säuren in Äther (P., *G.* **52** II, 252—255). — *Darst.* Man erhitzt 40 g 80%ige Ameisensäure mit 160 g Anilin zu gelindem Sieden und destilliert dabei das Wasser kontinuierlich ab; nach 4 Stdn. erhitzt man stärker, bis 60 cm³ Anilin übergegangen sind, und krystallisiert aus Alkohol um (SHOESMITH, HALDANE, *Soc.* **125**, 2705). Über Darstellung aus Anilin und Ameisensäure vgl. a. FRÖSCHL, BOMBERG, *M.* **48**, 573. — F: 137° (SH., H.; F., Bo.), 137—138° (P., BANTI, *G.* **58**, 640). Schwer löslich in Alkohol (F., Bo.).

Zerfällt beim Erhitzen auf 250° in Anilin und Phenylisocyanid (SHOESMITH, HALDANE, *Soc.* **125**, 2407). Gibt beim Erhitzen mit Resorcin auf 100° [2.4-Dioxy-benzyliden]-anilin (S. 129); beim Erhitzen auf 130° entsteht daneben 2.4-Dioxy-isophthalaldehyd-dianil (S. 135) (SH., H., *Soc.* **123**, 2706; **125**, 2407). Liefert beim Erhitzen mit Chalkon auf 130—150° Chalkon-anil (MOYER, DAINS, *Am. Soc.* **50**, 2296). Reaktionen mit Pyrazolon-, Isoxazolon- und Thiazolidon-Derivaten: M., D.

Salze: PASSERINI, *G.* **52** II, 252—256. — $C_{13}H_{12}N_2 + HCl$. Nadeln (aus Chloroform). F: 245°. — Benzoat (vgl. H 237). Nadeln (aus Benzol). F: 175—176°. Löslich in organischen Lösungsmitteln. — Lactate: $C_{13}H_{12}N_2 + C_3H_6O_3$ (bei 100° getrocknet). Nadeln (aus Benzol). F: 151°. — $C_{13}H_{12}N_2 + 2\,C_3H_6O_3$ (bei 100° getrocknet). Krystalle (aus Chloroform). F: 136°. Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Salicylat. Tafeln (aus Benzol). F: 165°. — Saures mandelsaures Salz $C_{13}H_{12}N_2 + 2\,C_8H_8O_3$. Nadeln (aus Benzol). F: 126°. Wird durch Wasser zersetzt.

N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-formamidiniumhydroxyd $C_{15}H_{18}ON_2$ = $C_6H_5\cdot N(CH_3)(OH):CH\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Das Chlorid entsteht aus der Verbindung von N-Methyl-formanilid und Phosphoroxychlorid (S. 136) bei längerem Erwärmen auf 70° (VILSMEIER, HAACK, *B.* **60**, 119). — Jodid $C_{15}H_{17}N_2\cdot I$. F: 160—161° (V., H., *B.* **60**, 120 Anm. 5).

Essigsäure-anilid, Acetanilid, Antifebrin C_8H_9ON = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 237; E I 190).

Bildung und Darstellung.

B. Entsteht aus Anilin und Eisessig (vgl. H 238; E I 190) auch bei längerem Aufbewahren (POUND, RUSSELL, *Soc.* **125**, 769) oder bei 24-stdg. Ultraviolett-Bestrahlung (STOERMER, ROBERT, *B.* **55**, 1040). Bei der Einw. von Anilin auf das Natriumsalz der Acetylschwefelsäure in der Kälte (VAN PESKI, *R.* **40**, 117). Zur Bildung aus Anilin und Keten (vgl. H 238) vgl. BERGMANN, D.R.P. 453577; *C.* **1928** I, 2663; *Frdl.* **16**, 237. Beim Erhitzen von Phenylisocyanat mit Eisessig und wenig Acetanhydrid in Benzol oder in Xylol (NAEGELI, GRÜNTUCH, LENDORFF, *Helv.* **12**, 260). Acetanilid entsteht neben Sulfanilsäure beim Erwärmen eines Gemisches aus 10 g Nitro-

benzol, 100 cm³ Eisessig und 56 g $Na_2S_2O_4$ (BUCHERER, D.R.P. 423029; *C.* **1926** I, 3183; *Frdl.* **15**, 223). Bildung durch Umlagerung von Methylphenylketoxim (vgl. H 237) s. E II **7**, 216.

Zur technischen Darstellung vgl. J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 155; H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 125; O. E. KNAPP in R. E. KIRK, D. F. OTHMER, Encyclopedia of chemical technology, Bd. I [New York 1947], S. 50. Darstellung im Laboratorium durch Erhitzen von Anilin mit Eisessig oder mit Eisessig und Xylol: SAKELLARIOS, *B.* **60**, 219; durch Umsetzung von Anilin mit Acetanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure: MANICKE, GRIGEL, *Ar.* **1926**, 323.

Physikalische Eigenschaften.

Härte der Krystalle: REIS, ZIMMERMANN, *Z. Kr.* **57**, 482, 485; *Ph. Ch.* **102**, 332. F: 115° (VAN PESKI, *R.* **40**, 117; INOUE, *Bl. chem. Soc. Japan* **1**, 177; *C.* **1926** II, 2711; L. KOFLER, A. KOFLER, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische [Berlin 1945], S. 123), 113,9—114,4° (korr.) (WINKLER, *Ar.* **266**, 48). D_4^0: 1,207 (ZIEGLER, DITZEL, *A.* **473**, 201). Parachor: SUGDEN, *Soc.* **125**, 1185; MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* **1929**, 2128. Schmelzwärme: 5,26 kcal/Mol (SCHISCHOKIN, *Z. anorg. Ch.* **181**, 150). Krystallisationsgeschwindigkeit der unterkühlten Schmelze: TAMMANN, BOTSCHWAR, *Z. anorg. Ch.* **157**, 28, 29. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Hexan und Alkohol: KLINGSTEDT, *Ph. Ch.* [B] **1**, 76; in Wasser: DAHM, *J. opt. Soc. Am.* **15**, 270; *C.* **1928** I, 1682. Reines Acetanilid ist nicht triboluminescent (GHIGI, *G.* **57**, 286). Fluorescenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* **42**, 2002.

Tabelle 1. Löslichkeit von Acetanilid in Wasser.

Temperatur 0	Löslichkeit (g in 100 g Lösung)		Temperatur 0	Löslichkeit (g in 100 g Lösung)	
15	0,50[1])	—	35	—	0,808
20	—	0,504 [2])	40	0,86	—
25	0,54	0,563	50	1,25	—
30	0,63	0,665			

[1]) SCHOORL, DE WEERD, *R.* **41**, 16. — [2]) BRADFIELD, WILLIAMS, *Soc.* **1929**, 2544.

Literatur über Löslichkeit von Acetanilid: A. SEIDELL, Solubilities of organic compounds, 3. Aufl., Bd. II [New York 1942], S. 600. Löslichkeit in Wasser bei verschiedenen Temperaturen s. in Tabelle 1; vgl. a. OLIVERI-MANDALÀ, FORNI, *G.* **55**, 784, 787; WRIGHT, *Soc.* **1927**, 1336. Löslichkeit (g in 100 g Lösungsmittel) bei 20° in Benzol: 1,07, in Methanol: 46,0, in Propylalkohol: 22,6, in Isopropylalkohol: 25,9 (GREGG-WILSON, WRIGHT, *Soc.* **1928**, 3113); in Benzol bei 7°: 0,5, bei 25°: 1,31, bei 55,2°: 18,5 (CARROLL, ROLLEFSON, MATHEWS, *Am. Soc.* **47**, 1790); in p-Cymol bei 30°: 7,23 (WHEELER, *Am. Soc.* **42**, 1844); in Alkohol bei 0°: 14,7, bei 20°: 27,0, bei 40°: 49,0, bei 100°: 86,5 (C., R., M.); in Alkohol bei 20°: 28,8, bei 30°: 40,5 (WRIGHT); in 99%iger Essigsäure zwischen 18,7° (44,7) und 37,1° (75,6): BRADFIELD, WILLIAMS, *Soc.* **1929**, 2543. Löslichkeit (Mol/l) in Toluol zwischen 0° (0,0015) und 100° (0,708), in Phenol zwischen 40° (0,427) und 100° (0,795) und in Urethan zwischen 40° (0,148) und 100° (0,757): MORTIMER, *Am. Soc.* **45**, 636. Löslichkeit in Alkohol-Wasser-Gemischen: WRIGHT; GREGG-WILSON, WRIGHT; in binären Gemischen aus Wasser und Methanol, Alkohol oder Propylalkohol und aus Benzol und Alkoholen sowie in Methanol + Alkohol, Alkohol + Propylalkohol und Propylalkohol + Isopropylalkohol: GREGG-WILSON, WRIGHT; in wäßr. Essigsäure verschiedener Konzentration zwischen 20° und 35°: BRADFIELD, WILLIAMS, *Soc.* **1929**, 2544. Löslichkeit in Chinolin und in Alkohol + Chinolin bei 20—25°: PUCHER, DEHN, *Am. Soc.* **43**, 1755. Löslichkeit in wäßr. Lösungen von Propionsäure-diäthylamid: C. H. BOEHRINGER Sohn, D.R.P. 403508; *C.* **1925** I, 1345; *Frdl.* **14**, 1473; von Natriumsalicylat: OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **56**, 898; von Antipyrin: O.-M., FORNI, *G.* **55**, 785; O.-M.; von Pyramidon bei 14° und 25°: O.-M., F., *G.* **55**, 787; O.-M. Acetanilid löst sich in flüssigem Schwefeldioxyd und in Ammoniak mit gelber Farbe (DE CARLI, *G.* **57**, 352). Kritische Lösungstemperatur des Systems Acetanilid-Wasser: ca. 144° (SCHOORL, DE WEERD, *R.* **41**, 20).

Kryoskopisches Verhalten von Acetanilid in Phenol: RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* **1928**, 1776; von Gemischen mit Aspirin in Essigsäure: ANGELETTI, *Ann. Chim. applic.* **17**, 315; *C.* **1927** II, 2289. Einfluß auf den Erstarrungspunkt eines Gemisches aus gleichen Teilen Alkohol und Benzol: WRIGHT, *Soc.* **127**, 2337. Erniedrigung des Umwandlungspunktes der Verbindung $3(CH_3)_2CO + NaI$ durch Acetanilid: OSAKA, *Bl. chem. Soc. Japan* **3**, 294; *C.* **1929** I, 978. Schmelzdiagramme binärer Systeme, in denen Eutektika auftreten, s. in Tabelle 2. Schmelzdiagramme der binären Systeme mit Alkohol, Urethan, Allylsenföl, Anilin, 3-Nitro-anilin und

o-Toluidin: SCHISCHOKIN, *Z. anorg. Ch.* **181**, 149; des Systems mit N-Allyl-N'-phenyl-thioharnstoff: SCH., *Z. anorg. Ch.* **181**, 143; des Systems mit Propionanilid s. S. 145; Schmelzdiagramm des ternären Systems Acetanilid-2.4-Dinitro-phenol-Benzil: TAMMANN, BOTSCHWAR, *Z. anorg. Ch.* **157**, 38.

Tabelle 2. Thermische Analyse binärer Systeme.

Komponente	Schmelzpunkt des Eutektikums ⁰	Acetanilid in	
		Mol-%	Gew.-%
Chloralhydrat[1])	25		47,2
	18		31,5
Phenol[1])	—14		38,6
2.4-Dinitro-phenol[2])	78		47
Thymol[1])	24,5		33,3
Resorcin[1])	24		53,9
Benzil[2])	75		32
Benzoesäure[3])	76	60	
Phenacetin[4])	82,5		58
Pyramidon[4])	58,5		41

[1]) ANGELETTI, *Giorn. Farm. Chim.* **77**, Nr. 4, S. 3; *C.* **1928** I, 2845. — [2]) TAMMANN, BOTSCHWAR, *Z. anorg. Ch.* **157**, 28, 32, 38. — [3]) PUSCHIN, WILOWITSCH, *B.* **58**, 2866. — [4]) A., *Ann. Chim. applic.* **17**, 271, 272; *C.* **1927** II, 1571.

Ebullioskopisches Verhalten in Tetrachloräthylen: WALDEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **29**, Nr. 23, S. 17; *C.* **1928** I, 166; in Schwefelkohlenstoff: DRUCKER, WEISSBACH, *Ph. Ch.* **117**, 215; in Methanol-Schwefelkohlenstoff-Gemischen: D., W., *Ph. Ch.* **117**, 215; D., *Z. El. Ch.* **31**, 409. Zusammensetzung des Dampfes über Lösungen von Acetanilid in Alkohol-Wasser-Gemischen: WRIGHT, *Soc.* **123**, 2496; in Alkohol-Benzol-Gemischen: CARROLL, ROLLEFSON, MATHEWS, *Am. Soc.* **47**, 1787.

Oberflächenspannung einer gesättigten wäßrigen Lösung: ZAHN, *R.* **45**, 786. Adsorption aus wäßr. Lösung durch wasserhaltige Kieselsäure und durch Tonerde, Eisenoxyd und Fullererde: GRETTIE, WILLIAMS, *Am. Soc.* **50**, 671. Ausbreitung auf Wasser: RAMDAS, *Indian J. Phys.* **1**, 21; *C.* **1926** II, 1935.

Krystallisationsgeschwindigkeit aus verschiedenen Lösungsmitteln: JENKINS, *Am. Soc.* **47**, 916. Krystallisationsgeschwindigkeiten in binären Gemischen mit 2.4-Dinitro-phenol und in ternären Gemischen mit 2.4-Dinitro-phenol und Benzil: TAMMANN, BOTSCHWAR, *Z. anorg. Ch.* **157**, 28, 38. Krystallisation gleichmäßig gefärbt erscheinender Acetanilid-Krystalle aus der mit Methylviolett versetzten unterkühlten Schmelze: T., LAASS, *Z. anorg. Ch.* **172**, 68.

Ultraviolett-Absorptionsspektrum von Lösungen s. S. 138. Potentiometrische Titration von Acetanilid in Eisessig mit Schwefelsäure: HALL, CONANT, *Am. Soc.* **49**, 3053; mit Überchlorsäure: H., WERNER, *Am. Soc.* **50**, 2377. Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b bei 55⁰: $2{,}50\cdot10^{-13}$ (aus der Geschwindigkeit der Rohrzuckerinversion bestimmt) (ARNALL, *Soc.* **117**, 837). Elektrostatische Erscheinungen bei Acetanilid-Krystallen auf gesättigter wäßriger Acetanilid-Lösung: KATOH, *Nature* **124**, 653; *C.* **1929** II, 3215.

Erhöhung des Entflammungspunktes von Alkohol durch Acetanilid: WRIGHT, *Soc.* **121**, 2250.

Chemisches und biochemisches Verhalten.

Thermische Zersetzung (vgl. H 239; E I 191) in Gegenwart von Nickel oder Kupfer bei 400⁰: MAILHE, *C. r.* **176**, 1717. Acetanilid liefert beim Erhitzen auf 300⁰ in Gegenwart von japanischer saurer Erde Anilin und andere Produkte (INOUE, *Bl. chem. Soc. Japan* **1**, 178; *C.* **1926** II, 2711). Oxydation durch Chromschwefelsäure bei Gegenwart und Abwesenheit von Silbernitrat: CORDEBARD, MICHL, *Bl.* [4] **43**, 104, 105. Bei der Einw. von Peressigsäure auf Acetanilid entsteht Nitrobenzol (BIGIAVI, *R. A. L.* [6] **5**, 587). Acetanilid gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Platin in Wasser bei 70—85⁰ und 3 Atm. Druck Acetamino-cyclohexan (SKITA, ROLFES, *B.* **53**, 1252).

Liefert beim Behandeln mit höchstkonzentrierter Salzsäure und 2,3%igem Wasserstoffperoxyd geringe Mengen 4-Chlor-acetanilid; bei Anwendung von 30%igem Wasserstoffperoxyd bildet sich ein Gemisch von Mono- und Dichlorderivaten (LEULIER, *Bl.* [4] **35**, 1326). Bei der Einw. von Chlor bei Gegenwart von Chlorwasserstoff in 40%iger Essigsäure bei 18⁰ (vgl. H 239) verhalten sich die Geschwindigkeiten der Chlorierung am Stickstoff und im Kern wie 1:115 (ORTON, SOPER, WILLIAMS, *Soc.* **1928**, 1000, 1005; vgl. a. S., *J. phys. Chem.* **31**, 1195). Chlorierung durch Phosphorpentachlorid s. S. 140. Acetanilid gibt mit p-Toluolsulfonsäure-dichloramid in

99%igem Eisessig in Gegenwart von 1,5 Mol Salzsäure bei 20° 67,5% 4-Chlor-acetanilid und 32,5% 2-Chlor-acetanilid (ORTON, BRADFIELD, *Soc.* **1927**, 987, 988, 994); die Bildung von 4-Chlor-acetanilid erfolgt in Chloroform-Lösung in ungefähr gleichem Umfang und ist in Methanol sowie in Eisessig bei Gegenwart größerer Salzsäuremengen zurückgedrängt; Geschwindigkeit der Reaktion mit p-Toluolsulfonsäure-dichloramid unter verschiedenen Bedingungen: O., B., *Soc.* **1927**, 989, 993, 997. Zur Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung vgl. FRANCIS, *Am. Soc.* **48**, 1632. Acetanilid gibt bei kurzem Erwärmen mit einer Lösung von Natriumjodid und p-Toluolsulfonsäure-dichloramid in Eisessig 4-Jod-acetanilid (BRADFIELD, ORTON, ROBERTS, *Soc.* **1928**, 783).

Bei der Einw. von Stickstoffdioxyd auf Acetanilid in absol. Äther entsteht Benzoldiazoniumnitrat (WIELAND, *B.* **54**, 1781). Acetanilid liefert bei der Nitrierung (H 239; E I 191) mit der berechneten Menge Salpetersäure (D: 1,42) in konz. Schwefelsäure bei 20° 19,4% 2-Nitro-, 2,1% 3-Nitro- und 78,5% 4-Nitro-acetanilid; in Acetanhydrid-Lösung bilden sich 67,8% 2-Nitro-, 2,5% 3-Nitro- und 29,7% 4-Nitro-acetanilid (ARNALL, LEWIS, *J. Soc. chem. Ind.* **48**, 160 T; *C.* **1929** II, 986). BORSCHE, FRITZSCHE (*B.* **59**, 273 Anm. 5) erhielten beim Eintragen von Acetanilid in eiskalte Salpetersäure (D: 1,5) 2.4.6-Trinitro-anilin und ein beim Erwärmen schon auf dem Wasserbad verpuffendes rotes Pulver. Bei der Nitrierung von Acetanilid mit Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig bei 0° entstehen 2- und 4-Nitro-acetanilid im Verhältnis 29:68; dies Verhältnis wird durch Zusatz von Ammoniumnitrat, noch mehr durch Zusatz von Acetanhydrid, zugunsten von 2-Nitro-acetanilid verschoben (FRANZEN, ENGEL, *J. pr.* [2] **102**, 168). Beim Behandeln mit 1 Mol Salpetersäure (D: 1,52) in Tetrachlorkohlenstoff in der Kälte erhält man 21,5% 3-Nitro-acetanilid; in Gegenwart von Acetylchlorid entstehen je 20% 2-Nitro- und 4-Nitro-acetanilid (CHRZASZCZEWSKA, BIALOWNA, *Roczniki Chem.* **5**, 79; *C.* **1926** II, 2968). Zur Nitrierung in Tetrachlorkohlenstoff bei Gegenwart von Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd und über die Nitrierung nach NOELTING, COLLIN (*B.* **17**, 262; H 239) bei Zusatz von Acetylchlorid vgl. CHRZ., B.

H 239, Z. 9 v. u. nach „konz. Schwefelsäure" füge zu „+ Eisessig".

Acetanilid gibt beim Erwärmen mit Dischwefeldichlorid auf 70—90° die Verbindung der Formel I oder II[1]) (Syst. Nr. 4401) (CASSELLA & Co., D.R.P. 367344; *Frdl.* **14**, 913). Beim Kochen mit Dischwefeldichlorid bei Gegenwart von amalgamiertem Aluminium in Schwefelkohlenstoff erhält man 2.7(?)-Bis-acetamino-thianthren (Syst. Nr. 2931) (RÂY, *Soc.* **119**, 1964). Acetanilid gibt mit Chlorsulfonsäure bei 60° 4-Acetamino-benzolsulfonsäure-(1)-chlorid (STEWART, *Soc.* **121**, 2558). Gibt bei 4-stdg. Erwärmen mit 1 Mol Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad N.N'-Diphenyl-acetamidin und 4-Anilino-chinaldin (SILBERSTEIN, D.R.P. 137121; *C.* **1903** I, 107; *Frdl.* **7**, 646; vgl. BACKEBERG, *Soc.* **1931**, 2814). Beim Erwärmen mit 3 Mol Phosphorpentachlorid (vgl. H 240) in Benzol erhält man Dichloressigsäure-phenylimidchlorid (S. 145), mit 4 Mol Phosphorpentachlorid Trichloressigsäurephenylimidchlorid (S. 145) (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 146). Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Salzsäure, Essigsäure und Natronlauge bei 40° und 50°: BOLIN, *Z. anorg. Ch.* **143**, 226. Liefert bei kurzem Erhitzen mit 3 Mol Quecksilberacetat (vgl. E I 191) auf 140° 2.4.5-Tris-acetoxymercuri-acetanilid (Syst. Nr. 2355) (ROSSI, *G.* **52** I, 190).

I. Cl·C_6H_3<S,N>S·Cl   II. Cl·C_6H_3<S(Cl),N>S

Beim Leiten der Dämpfe von Acetanilid und Methanol über Aluminiumoxyd bei 370° bis 380° entstehen Anilin, Methylanilin und Dimethylanilin; analog verlaufen die Reaktionen mit Äthylalkohol und Propylalkohol (MAILHE, *Bl.* [4] **33**, 81). Gibt beim Erhitzen mit Acetanhydrid (vgl. H 241) und wasserfreiem Zinkchlorid und anschließenden Kochen mit Salzsäure 4-Amino-acetophenon (LEWIS, CHEETHAM, *Am. Soc.* **45**, 514). Beim Leiten von dampfförmigem Acetylchlorid (vgl. H 241) in geschmolzenes Acetanilid bei Gegenwart von Zinkchlorid erhält man N.N'-Diphenyl-acetamidin und (nach Hydrolyse mit Salzsäure) 4-Amino-acetophenon (CHAPMAN, *Soc.* **127**, 2820). Acetanilid gibt mit Oxalylchlorid in siedendem Schwefelkohlenstoff 3-Phenyl-4.5-dioxo-2-methylen-oxazolidin (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 4298) (STOLLÉ, LUTHER, *B.* **53**, 314). Liefert bei der Einw. von Phosgen in Nitrobenzol bei 125—170° N.N'-Diphenyl-acetamidin und Acetylchlorid (Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D.R.P. 372842; *C.* **1923** IV, 661; *Frdl.* **14**, 408). Gibt mit Urethan in Gegenwart von Phosphorpentoxyd in siedendem Xylol 2-Methyl-chinazolon-(4) (Syst. Nr. 3568) (BHATTACHARYYA, BOSE, RÂY, *J. indian chem. Soc.* **6**, 283; *C.* **1929** II, 887). Natriumacetanilid gibt mit N-Chlor-acetanilid in Aether N.N'-Diacetyl-hydrazobenzol (SHORT, *Soc.* **119**, 1447). Beim Erhitzen von Acetanilid mit Phenylhydrazin auf 110—120° in Gegenwart von Phosphortrichlorid erhält man N.N'-Diphenyl-acetamidin (SEN, RAY, *Soc.* **1926**, 648).

OC——N·C_6H_5
OC·O·C:CH_2

[1]) Zur Formulierung vgl. S. 55 Anm.

Enzymatische Oxydation: CIAMICIAN, GALIZZI, *G.* **52** I, 4. Pharmakologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 821. Giftwirkung auf Pflanzen: CIAMICIAN, RAVENNA, *C. r.* **171**, 837.

Verwendung; Analytisches.

Verwendung als Weichmacher: TH. H. DURRANS, Solvents, 6. Aufl. [London 1950], S. 209; I. MELLAN, Industrial solvents [New York 1939], S. 404; vgl. a. I. G. Farbenind., Lösungsmittel, Weichmachungsmittel [Frankfurt 1930], S. 88.

Mikrochemischer Nachweis: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 120, 124. Nachweis im Harn: PELLERIN, *Bl. Sci. pharmacol.* **33** [Annexes], 202; *C.* **1927** I, 330; Kommentar zum Deutschen Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1928], S. 61. Bestimmung durch Verseifung mit siedender Salzsäure und Titration des entstandenen Anilins mit Bromid-Bromat-Lösung: RECLAIRE, *Perfum. essent. Oil Rec.* **12**, 280; *C.* **1922** II, 272; ROSE, *Am. J. Pharm.* **95**, 743; *C.* **1924** I, 810; DAY, TAGGART, *Ind. eng. Chem.* **20**, 547; *C.* **1928** II, 88; durch Verseifung mit Schwefelsäure und Titration der entstandenen Essigsäure: ROSE.

Salze und Umwandlungsprodukte von ungewisser Konstitution aus Acetanilid.

Hydrochlorid (H 242; E I 192). Zum Hydrolysegrad vgl. ARNALL, *Soc.* **117**, 837.

Verbindung $C_{16}H_{14}N_2$ (H 243). Wird von BACKEBERG (*Soc.* **1931**, 2815) als 4-Anilino-chinaldin erkannt.

N-Phenyl-acetamidin $C_8H_{10}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot CH_3$ bzw. $C_6H_5\cdot N:C(NH_2)\cdot CH_3$ (H 243). *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten beim Erhitzen von Diacetamid mit Anilin-hydrochlorid oder -hydrobromid auf 140—150° (BRUNNER, MATZLER, MÖSSMER, *M.* **48**, 126, 128). — Pikrat $C_8H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle. F: 188,5°. — Oxalat $2C_8H_{10}N_2 + C_2H_2O_4$. Krystalle (aus absol. Alkohol + Äther). F: 179°.

N-Phenyl-N′-carbäthoxy-acetamidin $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(CH_3):N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bzw. $C_6H_5\cdot N:C(CH_3)\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Anilin mit Acetylurethan in Gegenwart von Phosphorpentoxyd in Xylol auf 125—135°, neben N-Phenyl-N′-acetyl-harnstoff (BHATTACHARYYA, BOSE, RÂY, *J. indian chem. Soc.* **6**, 282; *C.* **1929** II, 887). — Krystalle (aus Alkohol).

Difluoressigsäure-anilid, Difluoracetanilid $C_8H_7ONF_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CHF_2$ (H 243). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 943,3 kcal/Mol (aus den Messungen von SWARTS, *R.* **28**, 143, neu berechnet) (SWIETOSLAWSKI, BOBINSKA, *J. Chim. phys.* **24**, 547).

Trifluoressigsäure-anilid, Trifluoracetanilid $C_8H_6ONF_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CF_3$. *B.* Bei längerem Erhitzen von Trifluoressigsäure mit etwas mehr als 1 Mol Anilin auf 120—170° (SWARTS, *Bl. Acad. Belgique* [5] 8, 360; *C.* **1923** I, 67). — Krystalle (aus 60%igem Alkohol). F: 87,6°. Sublimierbar. Leicht löslich in Alkohol und siedendem Tetrachlorkohlenstoff.

Chloressigsäure-anilid, Chloracetanilid $C_8H_8ONCl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$ (H 243; E I 192). *B.* Durch Einw. von Chloracetylchlorid auf Formanilid (MOTYLEWSKI, *Bl. Acad. polon.* [A] **1926**, 95; *C.* **1926** II, 392). — F: 138° (korr.) (ABDERHALDEN, BROCKMANN, *Fermentf.* **10**, 164; *C.* **1929** I, 2314). Leicht löslich in Aceton, löslich in Chloroform, Essigester und heißem Toluol, unlöslich in Petroläther (A., B.). Kryoskopisches Verhalten in Phenol: RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* **1928**, 1776. — Die bei der Einw. von Phosphorpentachlorid in der Kälte entstehende Verbindung $C_{16}H_{13}N_2Cl_3$ (H 244) ist das Hydrochlorid des 3-Chlor-4-anilino-2-chlormethyl-chinolins (Syst. Nr. 3396) (v. BRAUN, HEYMONS, *B.* **63** [1930], 3193). Beim Schmelzen mit 2 Mol Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad erhält man Dichloressigsäure-phenylimidchlorid (S. 145); beim Erwärmen mit 3 Mol Phosphorpentachlorid in Benzol bildet sich Trichloressigsäure-phenylimidchlorid (S. 145) (v. B., JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 142, 143). Bei der Einw. von Phosphorpentabromid entstehen keine definierten Produkte (v. B., J., M., *A.* **453**, 144).

Dichloressigsäure-anilid, Dichloracetanilid $C_8H_7ONCl_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CHCl_2$ (H 244; E I 193). *B.* und *Darst.* Durch 24-stdg. Erhitzen von 10 g Anilin mit 16 g Dichloressigsäure (vgl. H 244) auf 140° (DOUGHTY, *Am. Soc.* **47**, 1097). Durch Umsetzung von Dichloracetylchlorid mit 2,2 Mol Anilin in Aceton bei —5° bis —10° (MCKIE, *Soc.* **123**, 2215). Beim Erwärmen von Chloracetanilid mit 2 Mol Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (vgl. H 244) und Behandeln des entstandenen Dichloressigsäure-phenylimidchlorids (S. 145) mit Wasser (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 142; vgl. BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279** [1894], 56). — Nadeln (durch Sublimation). F: 118° (korr.) (D.), 117,7° (MCKIE). Leicht löslich in Benzol, löslich in Tetrachlorkohlenstoff, sehr schwer löslich in Wasser (D.). Löst sich unzersetzt in kalter konzentrierter Schwefelsäure (D.). Schmelzdiagramm des binären Systems mit Chlorbromacetanilid: MCKIE, *Soc.* **123**, 2216; mit Chlorjodacetanilid (Eutektikum bei 105,2° und 63,7% Dichloracetanilid):

McKie, *Soc.* **125**, 1077. — Gibt beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid (auch bei Anwendung von 2 Mol) in Benzol auf dem Wasserbad Dichloressigsäure-phenylimidchlorid; beim Erwärmen mit 2 Mol Phosphorpentachlorid in Benzol, Abdestillieren von Benzol und Phosphoroxychlorid und Erhitzen des Rückstandes auf mindestens 140° erhält man Trichloressigsäure-phenylimidchlorid (v. Br., J., M., *A.* **453**, 132). Beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid und Brom in Chloroform (v. Br., J., Heymons, *B.* **60**, 100) oder mit 2 Mol Phosphorpentabromid in Benzol (v. Br., J., M., *A.* **453**, 133) und Zersetzen mit Wasser erhält man Dichloressigsäure-[4-brom-anilid] (Syst. Nr. 1670).

Trichloressigsäure-anilid, Trichloracetanilid $C_8H_6ONCl_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CCl_3$ (H 244; E I 193). *B.* Beim Erwärmen von Trichloressigsäure-phenylimidchlorid mit verd. Methanol (v. Braun, Jostes, Münch, *A.* **453**, 133). — Kp_{13}: 168—170° (v. Br., J., M.). — Geschwindigkeit der Chlorierung in 99%iger Essigsäure bei Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 20° und 30°: Bradfield, Jones, *Soc.* **1928**, 3080.

N-Phenyl-trichloracetamidin $C_8H_7N_2Cl_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot CCl_3$ bzw. $C_6H_5 \cdot N:C(NH_2) \cdot CCl_3$ (H 244; E I 193). *B.* Beim Erwärmen von Trichlorthioacetiminomethyläther (E II 2, 212) mit Anilin auf dem Wasserbad (Steinkopf, Müller, *B.* **56**, 1932).

Bromessigsäure-anilid, Bromacetanilid $C_8H_8ONBr = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Br$ (H 245; E I 193). Gibt beim Erwärmen mit 2 Mol Phosphorpentachlorid in Benzol nicht ganz einheitliches Chlorbromessigsäure-phenylimidchlorid (v. Braun, Jostes, Münch, *A.* **453**, 145). Beim Behandeln mit 3 Mol Phosphorpentachlorid entsteht hauptsächlich Trichloressigsäure-phenylimidchlorid.

Chlorbromessigsäure-anilid, Chlorbromacetanilid $C_8H_7ONClBr = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CHClBr$. *B.* Beim Behandeln von Chlorbromacetylchlorid mit 2,2 Mol Anilin in Aceton bei —5° bis —10° (McKie, *Soc.* **123**, 2215). Durch Hydrolyse von Chlorbromessigsäure-phenylimidchlorid (S. 145) mit Wasser (v. Braun, Jostes, Münch, *A.* **453**, 145). — Blättchen (aus Alkohol). F: 119° bis 120° (v. Br., J., M.), 116,8° (McKie). Schmelzdiagramm des binären Systems mit Dichloracetanilid: McKie, *Soc.* **123**, 2216; mit Chlorjodacetanilid: McKie, *Soc.* **125**, 1077. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure in der Hauptsache Dichloressigsäure, mit konz. Bromwasserstoffsäure Dibromessigsäure, mit einem äquimolekularen Gemisch beider Säuren Chlorbromessigsäure (v. Br., J., M.).

Chlordibromessigsäure-anilid, Chlordibromacetanilid $C_8H_6ONClBr_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CClBr_2$. *B.* Aus Chlordibromacetylchlorid und Anilin (Smith, *Soc.* **1927**, 1101). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 102—103°.

Chlorjodessigsäure-anilid, Chlorjodacetanilid $C_8H_7ONClI = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CHClI$. *B.* Aus Chlorjodacetylchlorid und Anilin in Petroläther (Crompton, Carter, *Soc.* **123**, 577). — Nadeln (aus Benzol oder Wasser). F: 142° (Cr., Ca.). Schmelzdiagramm der binären Systeme mit Dichloracetanilid (Eutektikum bei 105,2° und 36,3% Chlorjodacetanilid) und mit Chlorbromacetanilid: McKie, *Soc.* **125**, 1077.

Thioessigsäure-anilid, Thioacetanilid $C_8H_9NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot CH_3$ (H 245; E I 193). *B.* Aus Thioessigsäure-O-äthylester und Anilin in Äther (Sakurada, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 75; *C.* **1927** I, 1301). Bei der Einw. von Thioacetamid oder Thiobenzamid auf N-Phenylacetimidchlorid (S. 144) in Äther (Ishikawa, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **2**, 301; *C.* **1925** II, 1153). Einw. von Dischwefeldichlorid: Chakravarti, *Soc.* **123**, 965, 968; I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **3**, 154; *C.* **1925** II, 2207. Einw. von Thionylchlorid in Äther: I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **7**, 243; *C.* **1928** I, 1763. Liefert beim Erwärmen mit überschüssigem Methyljodid ein Jodmethylat(?) (s. u.) (Diels, Lichte, *B.* **59**, 2784). Gibt mit Chlorpikrin in Alkohol eine Verbindung $C_{11}H_{14}N_2Cl_2$ (F: 186—187°) (Rây, Das, *Soc.* **121**, 328). Reagiert in äther. Lösung mit Benzonitril und Chlorwasserstoff unter Bildung von Thiobenzamid und geringeren Mengen N-Thiobenzoyl-benzamidin, mit Acetonitril und Chlorwasserstoff unter Bildung von Thioacetamid (I., *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 197; *C.* **1927** II, 1268).

S-Hydroxymethylat des Thioacetanilids(?) $C_9H_{13}ONS = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CH_3):S(CH_3) \cdot OH$(?). — Jodid $C_9H_{12}NS \cdot I$. *B.* Bei 12-stdg. Erwärmen von Thioacetanilid mit überschüssigem Methyljodid im Rohr auf 95—100° (Diels, Lichte, *B.* **59**, 2784). Braune Krystalle. F: 135° bis 137°. Leicht löslich in Aceton und Essigester, unlöslich in absol. Alkohol.

Essigsäure-methylanilid, N-Methyl-acetanilid („Exalgin") $C_9H_{11}ON = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ (H 245; E I 193). *B.* Beim Einleiten von Keten in Lösungen von Methylanilin in Äther (van Alphen, *R.* **43**, 860) oder verd. Alkohol (Bergmann, D.R.P. 453577; *C.* **1928** I, 2663; *Frdl.* **16**, 237). — *Darstellung* aus Methylanilin und Acetanhydrid: J. Schwyzer, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 155. — Parachor: Sugden, *Soc.* **125**, 1185. Fluorescenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: Newcomer, *Am. Soc.* **42**, 2002. Löslichkeit (g in 100 g Lösungsmittel) in Wasser zwischen 20° (2,25) und 35° (3,34) und in 99%iger Essigsäure zwischen 20° (158) und 35° (204) sowie Löslich-

keit in Essigsäure verschiedener Konzentration zwischen 20° und 35°: BRADFIELD, WILLIAMS, *Soc.* **1929**, 2544. Schmelzdiagramm der binären Systeme mit Salol (Eutektikum bei 29° und 21% N-Methyl-acetanilid) und mit Antipyrin (Eutektikum bei 73,5° und 51,7% N-Methyl-acetanilid): ANGELETTI, *C.* **1928** I, 2845.

Oxydation durch Chromschwefelsäure bei Gegenwart und Abwesenheit von Silbernitrat: CORDEBARD, MICHL, *Bl.* [4] **43**, 104. Geschwindigkeit der Chlorierung in 99%iger Essigsäure bei Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 20°: BRADFIELD, JONES, *Soc.* **1928**, 3080. Beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 120° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Sodalösung (vgl. H 246) bilden sich außer dem von FRIEDEL (*Bl.* [3] **11**, 1027) isolierten Cyaninfarbstoff (H **23**, 302), der erst bei der Behandlung mit Soda entsteht, N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-acetamidiniumchlorid und geringe Mengen 1-Methyl-4-methylanilino-chinaldiniumchlorid; löst man das Reaktionsgemisch in Wasser und versetzt mit Kaliumjodid-Lösung, so erhält man 4-Chlor-chinaldin-jodmethylat, N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-acetamidiniumjodid, geringe Mengen Methylanilin und andere Produkte (FISCHER, MÜLLER, VILSMEIER, *J. pr.* [2] **109**, 69, 74, 78). Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Salzsäure oder Natronlauge bei 25°: BOLIN, *Z. anorg. Ch.* **177**, 249. Das Stabilitätsmaximum liegt bei 25° bei p_H 6,0 (B.). — Enzymatische Oxydation: CIAMICIAN, GALIZZI, *G.* **52** I, 4. Pharmakologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 826. Giftwirkung auf Pflanzen: CIA., RAVENNA, *C. r.* **171**, 837. — Mikrochemischer Nachweis: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 124.

Dichloressigsäure-methylanilid $C_9H_9ONCl_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CHCl_2$. *B.* Aus Dichloracetylchlorid und 2,2 Mol Methylanilin in Äther bei —5° bis —10° (MCKIE, *Soc.* **123**, 2215). — Monoklin prismatische Krystalle (KNAGGS, *Soc.* **125**, 1443). F: 69,9° (MCKIE, *Soc.* **123**, 2215). Schmelzdiagramm der binären Systeme mit Chlorbromessigsäure-methylanilid und mit Chlorjodessigsäure-methylanilid: MCKIE, *Soc.* **123**, 2215; **125**, 1077.

Trichloressigsäure-methylanilid $C_9H_8ONCl_3 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CCl_3$ (H 246). Geht bei Einw. von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff in 1-Methyl-3.3-dichlor-oxindol (Syst. Nr. 3183) über (STOLLÉ, D.R.P. 341112; *C.* **1922** II, 35; *Frdl.* **13**, 446).

Chlorbromessigsäure-methylanilid $C_9H_9ONClBr = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CHClBr$. *B.* Analog Dichloressigsäure-methylanilid (MCKIE, *Soc.* **123**, 2215). — F: 86,6°. Schmelzdiagramm der binären Systeme mit Dichloressigsäure-methylanilid und mit Chlorjodessigsäure-methylanilid: MCKIE, *Soc.* **123**, 2215; **125**, 1077.

Chlorjodessigsäure - methylanilid $C_9H_9ONClI = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CHClI$. *B.* Analog Dichloressigsäure-methylanilid (MCKIE, *Soc.* **125**, 1076). — F: 88°. Schmelzdiagramm der binären Systeme mit Dichloressigsäure-methylanilid und mit Chlorbromessigsäure-methylanilid: MCKIE.

Essigsäure - äthylanilid, N - Äthyl - acetanilid $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$ (H 246; E I 194). *B.* Bei der Einw. von Kaliumamid und Äthylbromid auf Acetanilid in flüssigem Ammoniak (WHITE, MORRISON, ANDERSON, *Am. Soc.* **46**, 967). — Parachor: SUGDEN, *Soc.* **125**, 1185. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 125—130° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Sodalösung den Cyaninfarbstoff nebenstehender Formel (Syst. Nr. 3491) und andere Produkte (FISCHER, MÜLLER, VILSHEIMER, *J. pr.* [2] **109**, 84). — Verwendung als Weichmacher (Mannol): TH. H. DURRANS, Solvents, 6. Aufl. [London 1950], S. 209; I. MELLAN, Industrial solvents [New York 1939], S. 404; H. GNAMM, Die Lösungsmittel und Weichmachungsmittel, 5. Aufl. [Stuttgart 1946], S. 405.

Chloressigsäure-äthylanilid $C_{10}H_{12}ONCl = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_2Cl$ (E I 194). *B.* Aus Äthylanilin in Benzol und Chloracetylchlorid bei Gegenwart von Natronlauge (KELSEY, *Am. Soc.* **46**, 1694). — Kp_{35}: 188°. Löslich in Benzol. — Liefert mit Ammoniak Triglykolamidsäure-tris-äthylanilid.

Dichloressigsäure-äthylanilid $C_{10}H_{11}ONCl_2 = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot CHCl_2$. *B.* Aus Dichloracetylchlorid und 2,2 Mol Äthylanilin in Äther bei —5° bis —10° (MCKIE, *Soc.* **123**, 2215). — Monoklin prismatisch (KNAGGS, *Soc.* **125**, 1444). F: 54,4° (MCKIE, *Soc.* **123**, 2215). Schmelzdiagramm der binären Systeme mit Chlorbromessigsäure-äthylanilid und mit Chlorjodessigsäure-äthylanilid: MCKIE, *Soc.* **123**, 2217; **125**, 1077.

Chlorbromessigsäure-äthylanilid $C_{10}H_{11}ONClBr = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot CHClBr$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MCKIE, *Soc.* **123**, 2215). — F: 56,4°. Schmelzdiagramm der binären Systeme mit Dichloressigsäure-äthylanilid und mit Chlorjodessigsäure-äthylanilid: MCKIE, *Soc.* **123**, 2217; **125**, 1077.

Chlorjodessigsäure-äthylanilid $C_{10}H_{11}ONClI = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot CHClI$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (MCKIE, *Soc.* **125**, 1076). — F: 92,3°. Schmelzdiagramm der binären Systeme mit Dichloressigsäure-äthylanilid und mit Chlorbromessigsäure-äthylanilid: MCKIE.

Essigsäure-cyclopentylanilid, N-Cyclopentyl-acetanilid $C_{13}H_{17}ON = C_6H_5\cdot N(C_5H_9)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Cyclopentylanilin mit Acetanhydrid (LOEVENICH, Mitarb., *B.* **62**, 3094). — Tafeln. F: 96°.

Essigsäure-cyclohexylanilid, N-Cyclohexyl-acetanilid $C_{14}H_{19}ON = C_6H_5\cdot N(C_6H_{11})\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (FOUQUE, *A. ch.* [9] **15**, 328). — Krystalle (aus Äther). F: 66° (FOUQUE), 69—70° (GUYOT, FOURNIER, *Bl.* [4] **47** [1930], 207). Schwer löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther und Chloroform (FOUQUE).

N-Citronellyl-acetanilid $C_{18}H_{27}ON = C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Acetanhydrid und Kaliumacetat auf linksdrehendes Citronellylanilin (S. 100) in Eisessig (RUPE, RINDERKNECHT, *Helv.* 8, 173). — Hellgelbe Flüssigkeit. Kp_{13}: 198°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Essigsäure-isobornylanilid, N-Isobornyl-acetanilid $C_{18}H_{25}ON = C_6H_5\cdot N(C_{10}H_{17})\cdot CO\cdot CH_3$. Diese Konfiguration kommt der E I 194 als N-Bornyl-acetanilid bezeichneten Verbindung zu (LIPP, STUTZINGER, *B.* **65** [1932], 248).

Essigsäure-diphenylamid, Acetyldiphenylamin $C_{14}H_{13}ON = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot CH_3$ (H 247; E I 194). Über Bildung bei der Einw. von Keten auf Diphenylamin in Äther vgl. HURD, *Am. Soc.* **48**, 291. — Gibt beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig bei 12° geringe Mengen 4-Nitro-N-acetyl-diphenylamin und andere, nicht näher untersuchte Nitrierungsprodukte (KEHRMANN, BAUMGARTNER, *Helv.* **9**, 674). Liefert bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure bei 10° 4.4'-Dinitro-N-acetyl-diphenylamin (GNEHM, WERDENBERG, *Z. ang. Ch.* **12** [1899], 1051; DAVIS, ASHDOWN, *Am. Soc.* **46**, 1053) und 2.4'-Dinitro-N-acetyl-diphenylamin, das beim Kochen mit 40%iger Schwefelsäure in 2.4'-Dinitro-diphenylamin übergeht (D., A.).

Chloressigsäure-diphenylamid, Chloracetyl-diphenylamin $C_{14}H_{12}ONCl = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot CH_2Cl$ (H 248; E I 194). *B.* Aus Diphenylamin und Chloracetylchlorid in Benzol bei Gegenwart von Natronlauge (KELSEY, *Am. Soc.* **46**, 1694). — Tafeln (aus Alkohol).

Trichloressigsäure-diphenylamid, Trichloracetyl-diphenylamin $C_{14}H_{10}ONCl_3 = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot CCl_3$. *B.* Aus Trichloracetylchlorid und Diphenylamin (STOLLÉ, D.R.P. 341112; *C.* **1922** II, 35; *Frdl.* **13**, 446). — F: 86°. — Gibt bei Einw. von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 1-Phenyl-3.3-dichlor-oxindol (Syst. Nr. 3183).

N-[α-Acetoxy-benzyl]-acetanilid $C_{17}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. EKELEY, SWISHER, JOHNSON, *G.* **62** [1932], 81. — *B.* Beim Kochen von Benzylidenanilin mit Acetanhydrid (PASSERINI, MACCENTELLI, *G.* **58**, 644), mit Acetanhydrid und Benzol (E., Sw., J.) oder mit Acetanhydrid und Eisessig (SNYDER, LEVIN, WILEY, *Am. Soc.* **60** [1938], 2025). — Krystalle (aus Äther). F: 127—129° (P., M.), 130—131° (E., Sw., J.), 131° bis 132° (SN., L., W.). — Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren an der Luft (P., M.). Beim Kochen mit Wasser, verd. Alkohol, Alkalilauge oder Alkalicarbonat-Lösung entstehen Benzaldehyd und Acetanilid (P., M.).

N-[4-Methoxy-α-acetoxy-benzyl]-acetanilid $C_{18}H_{19}O_4N = C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. EKELEY, SWISHER, JOHNSON, *G.* **62** [1932], 81. — *B.* Beim Kochen von Anisylidenanilin (S. 128) mit Acetanhydrid (PASSERINI, MACCENTELLI, *G.* 58, 645) oder mit Acetanhydrid in Benzol (E., Sw., J., *G.* **62**, 83). — Krystalle (aus Alkohol). F: 89—91° (P., M.), 90° (E., Sw., J.). — Liefert bei kurzem Kochen mit Wasser, verd. Alkohol oder Sodalösung Acetanilid, Anisaldehyd und Essigsäure (P., M.).

N-Phenyl-acetiminoäthyläther $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5\cdot N:C(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_3$ (H 248; E I 195). *B.* Aus Anilin und Thioessigsäure-O-äthylester in Alkohol (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 75; *C.* **1927** I, 1301).

Essigsäure-phenylimidchlorid, N-Phenyl-acetimidchlorid $C_8H_8NCl = C_6H_5\cdot N:CCl\cdot CH_3$ (H 248). Liefert mit Thioacetamid oder Thiobenzamid in Äther Thioessigsäureanilid (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **2**, 301; *C.* **1925** II, 1153).

N.N'-Diphenyl-acetamidin $C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_5\cdot N:C(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_5$ (H 248; E I 195). *B.* Beim Behandeln von Acetanilid mit Phosgen in Nitrobenzol bei 125—170° (Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D.R.P. 372842; *C.* **1923** IV, 661; *Frdl.* **14**, 408). Beim Leiten von Acetylchlorid-Dampf durch eine Schmelze aus Acetanilid und Zinkchlorid (CHAPMAN, *Soc.* **127**, 2820). Beim Erwärmen von Acetanilid und Anilin mit Phosphoroxychlorid in Benzol (BECKER, *Roczniki Chem.* 8, 242; *C.* **1929** I, 3090). — Sehr schwer löslich in Wasser (BRUNNER, MATZLER, MÖSSMER, *M.* 48, 126). — Silbersalz (H 249). Konnte von FEIGL, GLEICH (*M.* **49**, 398) nicht erhalten werden. — Oxalat. Krystalle. F: 159° (BR., MA., MÖ., *M.* 48, 126).

N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-acetamidiniumhydroxyd $C_{16}H_{20}ON_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)(OH):C(CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$ (H 249). *B.* Das Chlorid entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von N-Methyl-acetanilid mit Phosphoroxychlorid auf 120—125° (FISCHER, MÜLLER, VILSMEIER, *J. pr.* [2] **109**, 78, 81). Das Jodid entsteht in guter Ausbeute beim Erhitzen von N-Methylacetanilid und Methylanilin mit Phosphoroxychlorid auf 120—140° und Behandeln des Reaktions-

produkts mit Kaliumjodid (F., M., V., *J. pr.* [2] **109**, 84). Man erhält die freie Base beim Behandeln der Salze mit Sodalösung oder Ammoniak (F., M., V., *J. pr.* [2] **109**, 79, 82). — Öl. Löslich in Alkohol und Benzol. — Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck unter Bildung von Methylanilin, N-Methyl-acetanilid und anderen Produkten (F., M., V., *J. pr.* [2] **109**, 83). — Chlorid. Sehr leicht löslich in Wasser. — Jodid $C_{16}H_{19}N_2 \cdot I$ (bei 105°). Blättchen. F: 187—188°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Aceton. — Chloroplatinat $2C_{16}H_{19}N_2 \cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Prismen (aus 50%igem Alkohol). Färbt sich von 180° an dunkel; zersetzt sich bei 195°. — Pikrat $C_{16}H_{19}N_2 \cdot C_6H_2O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). Schwer löslich in Wasser.

N-Äthyl-N.N'-diphenyl-acetamidin $C_{16}H_{18}N_2 = C_6H_5 \cdot N : C(CH_3) \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$ (H 249). *B.* Aus N-Phenyl-acetimidchlorid und überschüssigem Äthylanilin in Benzol (v. BRAUN, JOSTES, HEYMONS, *B.* **60**, 97). — Konnte nicht krystallinisch erhalten werden. Kp_{15}: 190—192°. — Wird durch konz. Salzsäure bei 130° nicht verändert, bei 170° in Anilin, Äthylanilin und Essigsäure gespalten. — Pikrat. F: 162°.

N.N.N'-Triphenyl-acetamidin $C_{20}H_{18}N_2 = C_6H_5 \cdot N:C(CH_3) \cdot N(C_6H_5)_2$ (H 249). *B.* Durch Erhitzen von Essigsäure-diphenylamid mit Anilin in Gegenwart von Phosphortrichlorid auf 110—120° (SEN, RAY, *Soc.* **1926**, 648). — Nadeln (aus Alkohol oder Petroläther). F: 92° (S., R.), 93° (BRUNNER, MATZLER, MÖSSMER, *M.* **48**, 128). — Pikrat $C_{20}H_{18}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle. F: 164° (B., M., M.).

N-[α-Chlor-vinyl]-N.N'-diphenyl-acetamidin $C_{16}H_{15}N_2Cl = C_6H_5 \cdot N : C(CH_3) \cdot N(C_6H_5) \cdot CCl:CH_2$ (vgl. H 243, 250). Zur Bildung durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf Acetanilid (WALLACH, HOFFMANN, *A.* **184**, 93; H 243) vgl. v. BRAUN, JOSTES, HEYMONS, *B.* **60**, 96. — F: 119°. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladiumkohle in verd. Salzsäure N-Äthyl-N.N'-diphenyl-acetamidin.

Dichloressigsäure-phenylimidchlorid $C_8H_6NCl_3 = C_6H_5 \cdot N : CCl \cdot CHCl_2$. *B.* Durch Einw. der berechneten Menge Phosphorpentachlorid auf Acetanilid in siedendem Benzol (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 146), auf Chloracetanilid ohne Lösungsmittel auf dem Wasserbad (v. B., J., M., *A.* **453**, 142; vgl. BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279** [1894], 56) oder auf Dichloracetanilid in siedendem Benzol (v. B., J., M., *A.* **453**, 132). — Öl. Kp_{30}: 150—152°; Kp_{14}: 127—129°. — Gibt beim Behandeln mit Wasser Dichloracetanilid.

Trichloressigsäure-phenylimidchlorid $C_8H_5NCl_4 = C_6H_5 \cdot N:CCl \cdot CCl_3$. *B.* Beim Erwärmen von Acetanilid mit 4 Mol Phosphorpentachlorid oder von Chloracetanilid mit 3 Mol Phosphorpentachlorid in Benzol (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 143, 146). Aus Dichloracetanilid durch Erwärmen mit 2 Mol Phosphorpentachlorid in Benzol, Abdestillieren von Benzol und Phosphoroxychlorid und Erhitzen des Rückstands auf 140° (v. BR., J., M., *A.* **453**, 132). — F: 37°. Kp_{14}: 136—138°. — Beim Erwärmen mit verd. Methanol entsteht Trichloressigsäureanilid.

Chlorbromessigsäure-phenylimidchlorid $C_8H_6NCl_2Br = C_6H_5 \cdot N : CCl \cdot CHClBr$. *B.* Durch Erwärmen von Bromacetanilid mit 2 Mol Phosphorpentachlorid (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 145). — Hellgelbes Öl. Kp_{14}: 145°.

Diacetylanilin, N-Phenyl-diacetamid $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$ (H 250; E I 195). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in geschmolzenes Diacetylanilin bei 150—170° erhält man Acetylchlorid und Acetanilid (vgl. H 250) (CHAPMAN, *Soc.* **127**, 2819). Die Umlagerung in 4-Acetamino-acetophenon durch Erhitzen mit Zinkchlorid (vgl. H 250) erfolgt anscheinend nur in Gegenwart von Chlorwasserstoff (CH.).

Propionsäure-anilid, Propionanilid $C_9H_{11}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_5$ (H 250; E I 195). *B.* Bei 24-stdg. Ultraviolett-Bestrahlung eines äquimolekularen Gemisches von Anilin und Propionsäure (STOERMER, ROBERT, *B.* **55**, 1040). — 100 g Wasser lösen bei 20° 0,18 g; Löslichkeit in 99%iger Essigsäure zwischen 20° (35,5) und 35° (61,6 g in 100 g Lösungsmittel) sowie Löslichkeit in Essigsäure verschiedener Konzentration zwischen 20° und 35°: BRADFIELD, WILLIAMS, *Soc.* **1929**, 2544. Kryoskopisches Verhalten in Phenol: RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* **1928**, **1776**. Das Schmelzdiagramm des Systems mit Acetanilid zeigt die Existenz einer bei 79,2—79,4° (unter Zerfall in die Komponenten?) schmelzenden Additionsverbindung an, die mit den beiden Komponenten bei 78,4—79,2° liegende Eutektika bildet (GILBERT, CLARKE, *Am. Soc.* **49**, 2297, 2298); über Mischkrystalle mit Acetanilid (F: 79—79,5°) vgl. HURD, *Am. Soc.* **45**, 3099, 3100. — Gibt beim Erwärmen mit 3 Mol Phosphorpentachlorid in Benzol α.α-Dichlor-propionsäurephenylimidchlorid (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 134). Liefert mit der berechneten Menge Salpetersäure (D: 1,42) bei 20° in konz. Schwefelsäure 21,1% Propionsäure-[2-nitro-anilid], 1,2% Propionsäure-[3-nitro-anilid] und 77,7% Propionsäure-[4-nitro-anilid]; in Acetanhydrid-Lösung erhält man 65,8% 2-Nitro-, 2,2% 3-Nitro- und 32% 4-Nitro-Derivat (ARNALL, LEWIS, *J. Soc. chem. Ind.* **48**, 160 T; *C.* **1929** II, 986).

α-**Chlor-propionsäure-anilid** $C_9H_{10}ONCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CHCl \cdot CH_3$ (H 251). Liefert beim Erwärmen mit Phosphorpentabromid in wenig Benzol und folgenden Verseifen α-Chlor-propionsäure-[4-brom-anilid] und andere Produkte (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 131).

β-**Chlor-propionsäure-anilid** $C_9H_{10}ONCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Anilin und β-Chlor-propionylchlorid in siedendem Aceton (MAYER, VAN ZÜTPHEN, PHILIPPS, *B.* **60**, 860; Höchster Farbw., D.R.P. 415096; *C.* **1925** II, 1094; *Frdl.* **15**, 339). — Krystalle (aus Wasser oder Methanol). F: 119°. — Liefert beim Schmelzen mit Aluminiumchlorid 2-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin.

α.α-**Dichlor-propionsäure-anilid** $C_9H_9ONCl_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CCl_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch mehrstündiges Erwärmen von α.α-Dichlor-propionsäure-phenylimidchlorid mit Wasser (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 134). — Krystalle. F: 101°. — Gibt bei 5-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 140° α.α-Dichlor-propionsäure.

α-**Brom-propionsäure-anilid** $C_9H_{10}ONBr = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$ (H 251). F: 101° (korr.) (ABDERHALDEN, BROCKMANN, *Fermentf.* **10**, 166; *C.* **1929** I, 2314). Löslich in heißem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser und Petroläther. — Liefert bei der Einw. von alkoh. Ammoniak bei 20° dl-Alanin-anilid.

[l(—)-α-Jod-propionsäure]-anilid $C_9H_{10}ONI = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CHI \cdot CH_3$. *B.* Aus l(—)-α-Jod-propionsäure über das Chlorid (HANNERZ, *B.* **59**, 1375). — Tafeln oder Schuppen. Schmilzt unscharf bei 134—136°. $[\alpha]_D$: —143° (Alkohol; 0,1—0,2 m-Lösung).

dl-α-Jod-propionsäure-anilid $C_9H_{10}ONI = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CHI \cdot CH_3$ (H 251). *B.* Aus dl-α-Jod-propionylchlorid und 2 Mol Anilin in Chloroform (HANNERZ, *B.* **59**, 1369). — Schuppen oder Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 131—132°.

β-**Chlor-propionsäure-methylanilid** $C_{10}H_{12}ONCl = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus β-Chlor-propionylchlorid und Methylanilin in siedendem Aceton (MAYER, VAN ZÜTPHEN, PHILIPPS, *B.* **60**, 862). — Öl. Kp_{15}: 150°. — Liefert bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck Acrylsäure-methylanilid. Gibt beim Schmelzen mit Aluminiumchlorid 1-Methyl-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin.

β-**Chlor-propionsäure-äthylanilid** $C_{11}H_{14}ONCl = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. Siedet unter 15 mm Druck bei 156—162° (MAYER, VAN ZÜTPHEN, PHILIPPS, *B.* **60**, 862). — Zersetzt sich bei längerem Erhitzen. Liefert beim Verschmelzen mit Aluminiumchlorid 1-Äthyl-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin.

Propionsäure-diphenylamid, Propionyldiphenylamin $C_{15}H_{15}ON = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot C_2H_5$ (E I 196). *B.* Aus Diphenylamin und Propionsäureanhydrid (v. AUWERS, KRAUL, *Ph. Ch.* **116**, 458 Anm. 6). — F: 68°. Kp_{11}: 188°. $D_4^{99,8}$: 1,0376—1,0381. $n_{587,56}^{99,8}$: 1,5532—1,5551; Dispersion: v. AU., K.

β-**Chlor-propionsäure-diphenylamid** $C_{15}H_{14}ONCl = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. Krystalle (aus Wasser). F: 96° (MAYER, VAN ZÜTPHEN, PHILIPPS, *B.* **60**, 860). — Liefert beim Schmelzen mit Aluminiumchlorid 1-Phenyl-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin.

dl-α-Brom-propionsäure-diphenylamid $C_{15}H_{14}ONBr = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$ (H 251). Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 110° (korr.) (ABDERHALDEN, BROCKMANN, *Fermentf.* **10**, 170; *C.* **1929** I, 2315). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther, Essigester, Chloroform, Toluol und Aceton. — Liefert bei der Einw. von alkoh. Ammoniak bei 37° dl-Alanin-diphenylamid.

α.α-**Dichlor-propionsäure-phenylimidchlorid** $C_9H_8NCl_3 = C_6H_5 \cdot N : CCl \cdot CCl_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von Propionanilid mit etwas mehr als 3 Mol Phosphorpentachlorid in Benzol (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 134). — Flüssigkeit. Kp_{14}: 128—130°. — Bei längerem Erwärmen mit Wasser entsteht α.α-Dichlor-propionsäure-anilid.

Buttersäure-anilid, Butyranilid $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ (H 252; E I 196). *B.* Beim Kochen von Buttersäure mit Anilin in Gegenwart von Pyridin (DE, RÂY, *J. indian chem. Soc.* 4, 543; *C.* **1928** I, 1775). Aus butyrylschwefelsaurem Natrium und Anilin in kalter wäßriger Lösung (VAN PESKI, *R.* **40**, 745). — Kryoskopisches Verhalten in Phenol: RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* **1928**, 1776. — Gibt beim Erwärmen mit 3 Mol Phosphorpentachlorid in Benzol α.α-Dichlor-buttersäure-phenylimidchlorid (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 136). Liefert beim Kochen mit Urethan in Gegenwart von viel Phosphorpentoxyd in Xylol 2-Propyl-chinazolon-(4) (Syst. Nr. 3568) (DE, RÂY).

β-**Chlor-buttersäure-anilid** $C_{10}H_{12}ONCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$ (H 252). Krystalle (aus verd. Methanol). F: 90° (MAYER, VAN ZÜTPHEN, PHILIPPS, *B.* **60**, 860). — Liefert beim Schmelzen mit Aluminiumchlorid 2-Oxo-4-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin.

γ-**Chlor-buttersäure-anilid** $C_{10}H_{12}ONCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 69—70° (korr.) (LIPP, CASPERS, *B.* **58**, 1013). — Färbt sich beim Aufbewahren dunkel. Gibt beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd bis zum beginnenden Schmelzen 1-Phenyl-pyrrolidon-(2).

α.α-Dichlor-buttersäure-anilid $C_{10}H_{11}ONCl_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CCl_2 \cdot C_2H_5$ (H 252). *B.* Bei längerem Erwärmen von α.α-Dichlor-buttersäure-phenylimidchlorid mit Wasser (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 136). — Kp_{16}: 165—168°.

α-Brom-buttersäure-anilid $C_{10}H_{12}ONBr = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot C_2H_5$ (H 252). *B.* In geringer Menge bei der Einw. von Äthylbromketen auf Anilin in Äther (STAUDINGER, SCHNEIDER, *Helv.* **6**, 308). — F: 97—98°.

β-Chlor-buttersäure-methylanilid $C_{11}H_{14}ONCl = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$. Ein nicht völlig einheitliches Präparat zeigte Kp: 265° (MAYER, VAN ZÜTPHEN, PHILIPPS, *B.* **60**, 863). — Zersetzt sich bei längerem Erhitzen. Liefert beim Schmelzen mit Aluminiumchlorid 2-Oxo-1.4-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin.

α.α-Dichlor-buttersäure-phenylimidchlorid $C_{10}H_{10}NCl_3 = C_6H_5 \cdot N{:}CCl \cdot CCl_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen von Butyranilid mit 3 Mol Phosphorpentachlorid in Benzol (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 136). — Kp_{13}: 145—150°. — Gibt bei längerem Erwärmen mit Wasser α.α-Dichlor-buttersäure-anilid.

Isobuttersäure-anilid, Isobutyranilid $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$ (H 253; E I 196). *B.* Durch Kochen von Isobuttersäure mit Anilin in Gegenwart von Pyridin (DE, RÂY, *J. indian chem. Soc.* **4**, 544; *C.* **1928** I, 1775). Bei der Einw. von konz. Salzsäure auf Dimethylketen-anil (STAUDINGER, HAUSER, *Helv.* **4**, 893). — F: 105,5° (SEIB, *B.* **60**, 1394), 104° (ST., H.). Kryoskopisches Verhalten in Phenol: RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* **1928**, 1776. — Liefert beim Kochen mit 2 Mol Phosphorpentachlorid in Benzol α-Chlor-isobuttersäure-phenylimidchlorid (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 127). Beim Kochen mit Dischwefeldichlorid in Benzol entsteht 4.4'-Bis-isobutyrylamino-diphenyldisulfid (Syst. Nr. 1853) (NAIK, PATEL, *J. indian chem. Soc.* **1**, 33; *C.* **1925** I, 487). Gibt beim Kochen mit Urethan und Phosphorpentoxyd in Xylol 2-Isopropyl-chinazolon-(4) (DE, RÂY).

α-Chlor-isobuttersäure-anilid $C_{10}H_{12}ONCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CCl(CH_3)_2$ (H 253). *B.* Aus α-Chlor-isobuttersäure-phenylimidchlorid bei kurzem Erwärmen mit Wasser (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 127). — F: 68°.

α-Chlor-isobuttersäure-phenylimidchlorid $C_{10}H_{11}NCl_2 = C_6H_5 \cdot N{:}CCl \cdot CCl(CH_3)_2$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Erwärmen von Isobuttersäure-anilid mit Phosphorpentachlorid in Benzol (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 127). — Zähes Öl. Kp_{15}: 115—117°.

n-Valeriansäure-anilid, n-Valeranilid $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$ (H 254; E I 196). *B.* Bei der Einw. von Phenylisocyanat auf Berylliumdibutyl (E II **4**, 1028) in Äther (GILMAN, SCHULZE, *Soc.* **1927**, 2668).

Thio-n-valeriansäure-anilid $C_{11}H_{15}NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Phenylsenföl mit überschüssigem Butylmagnesiumbromid in Äther (WORRALL, *Am. Soc.* **47**, 2975). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 38—39°.

α-Methyl-buttersäure-anilid, Methyläthylessigsäure-anilid $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ (E I 196). Krystalle (aus Petroläther). F: 104,5° (JONES, SMITH, *Soc.* **127**, 2537).

Methyläthylessigsäure-[N.N-diäthyl-N'-phenyl-amidin] $C_{15}H_{24}N_2 = {C_6H_5 \cdot N \atop (C_2H_5)_2N}{>}C \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Behandeln von N.N-Diäthyl-dl-valeramidchlorid (E II **4**, 604) mit Anilin in Chloroform (v. BRAUN, HEYMONS, *B.* **62**, 412). — Gelbliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit. $Kp_{ca.15}$: 152—156° [1]). — $C_{15}H_{24}N_2 + H_2PtCl_6$. Hellgelbes Krystallpulver. Zersetzt sich bei 124—127°.

Isovaleriansäure-anilid, Isovaleranilid $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (H 254; E I 196). *B.* Bei der Einw. von Anilin auf Essigsäure-isovaleriansäure-anhydrid (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* **57**, 429).

n-Capronsäure-anilid, n-Capronanilid $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$ (H 255; E I 196). F: 96° (ASAHINA, YAOI, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 523, S. 5; *C.* **1926** I, 916), 94,5—95,5° (TAYLOR, CLARKE, *Am. Soc.* **49**, 2831).

Isocapronsäure-anilid, Isocapronanilid $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (H 255). F: 110—112° (HEILBRON, THOMPSON, *Soc.* **1929**, 890).

γ-Chlor-isocapronsäure-anilid $C_{12}H_{16}ONCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CCl(CH_3)_2$. Nadeln (aus Petroläther). F: 132° (LINSTEAD, *Soc.* **1929**, 2509). — Zersetzt sich bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzol und Petroläther.

[l-α-Chlor-isocapronsäure]-anilid $C_{12}H_{16}ONCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Nadeln. Zersetzt sich bei 95—96° (KODAMA, *J. Tokyo chem. Soc.* **40**, 825; *Chem. Abstr.* **14** [1920], 1317).

[1]) Im Original fehlt die Druckangabe.

β-Methyl-n-valeriansäure-diphenylamid $C_{18}H_{21}ON = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Crotonsäurediphenylamid und Äthylmagnesiumbromid in siedendem Äther (MAXIM, *Bulet. Soc. chim. România* **10**, 102, 112; *C.* **1929** I, 2161). — F: 55—56°. Kp_{78}: 270—278°. — Liefert beim Erwärmen mit 10%iger alkoholischer Kalilauge inaktive β-Methyl-n-valeriansäure (E II **2**, 291).

Diäthylessigsäure-anilid $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)_2$ (H 256). Liefert beim Kochen mit Oxalylchlorid in Schwefelkohlenstoff 3-Phenyl-4.5-dioxo-2-diäthylmethylen-oxazolidin (Syst. Nr. 4298) (STOLLÉ, LUTHER, *B.* **53**, 316).

Önanthsäure-anilid $C_{13}H_{19}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$ (H 256; E I 196). F: 64° (ASANO, *J. pharm. Soc. Japan* **1922**, Nr. 480, S. 2; *C.* **1922** I, 1227).

δ-Methyl-n-capronsäure-anilid, Isoamylessigsäure-anilid $C_{13}H_{19}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_3\cdot CH(CH_3)_2$ (H 256; E I 197). Krystalle (aus wäßr. Alkohol). F: 85° (RUZICKA, VAN VEEN, *A.* **468**, 142).

γ-Methyl-n-capronsäure-anilid $C_{13}H_{19}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 76,5° (DEWAEL, WECKERING, *Bl. Soc. chim. Belg.* **33**, 502; *C.* **1925** I, 359).

Caprylsäure-anilid $C_{14}H_{21}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_6\cdot CH_3$ (H 256; E I 197). F: 51,5° (ASANO, *J. pharm. Soc. Japan* **1922**, Nr. 480, S. 2; *C.* **1922** I, 1227). Kryoskopisches Verhalten in Phenol: RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* **1928**, 1776.

Dipropylessigsäure-anilid $C_{14}H_{21}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Dipropylketen und Anilin (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* **6**, 296). — F: 103—104°.

Pelargonsäure-anilid, Nonylsäure-anilid $C_{15}H_{23}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$ (H 256; E I 197). F: 57,5° (ASANO, *J. pharm. Soc. Japan* **1922**, Nr. 480, S. 2; *C.* **1922** I, 1227).

Caprinsäure-anilid $C_{16}H_{25}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_8\cdot CH_3$ (H 256; E I 197). F: 67—68° (ASANO, *J. pharm. Soc. Japan* **1922**, Nr. 480, S. 2; *C.* **1922** I, 1227).

Decan-carbonsäure-(1)-anilid, Undecylsäure-anilid $C_{17}H_{27}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_9\cdot CH_3$ (H 256; E I 197). F: 68° (ASANO, *J. pharm. Soc. Japan* **1922**, Nr. 480, S. 2; *C.* **1922** I, 1227).

Laurinsäure-anilid $C_{18}H_{29}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_{10}\cdot CH_3$ (H 256; E I 197). F: 75° (ASANO, *J. pharm. Soc. Japan* **1922**, Nr. 480, S. 2; *C.* **1922** I, 1227).

Pentadecylsäure-anilid $C_{21}H_{35}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_{13}\cdot CH_3$. Blättchen. F: 78° (ASAHINA, AKASU, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 523, S. 1; *C.* **1926** I, 915).

Palmitinsäure-anilid $C_{22}H_{37}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_{14}\cdot CH_3$ (H 257; E I 197). F: 90° bis 90,5° (ADAM, *Pr. roy. Soc.* [A] **103**, 684; *C.* **1923** III, 1294). Kryoskopisches Verhalten in Phenol: RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* **1928**, 1776. Ausbreitung auf Wasser: ADAM. — Liefert beim Erwärmen mit mehr als 3 Mol Phosphorpentachlorid und folgenden Behandeln mit Wasser α.α-Dichlor-palmitinsäure-anilid (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 137).

α.α-Dichlor-palmitinsäure-anilid $C_{22}H_{35}ONCl_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CCl_2\cdot [CH_2]_{13}\cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Schmilzt unscharf zwischen 49° und 52° (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 137).

Stearinsäure-anilid $C_{24}H_{41}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_{16}\cdot CH_3$ (H 257; E I 197). Liefert beim Erwärmen mit mehr als 3 Mol Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad und folgenden Behandeln mit Wasser α.α-Dichlor-stearinsäure-anilid (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 138).

α.α-Dichlor-stearinsäure-anilid $C_{24}H_{39}ONCl_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CCl_2\cdot [CH_2]_{15}\cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus wenig Äther bei —10°). F: 54° (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 138).

ϑ.ι-Dibrom-stearinsäure-anilid vom Schmelzpunkt 67°, Anilid des Ölsäuredibromids $C_{24}H_{39}ONBr_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_7\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$. *B.* Aus Ölsäure-anilid und 1 Mol Brom in Chloroform (NICOLET, *Am. Soc.* **43**, 2123). Beim Behandeln von roher Ölsäure mit Brom in Ligroin unter Kühlung mit Wasser, Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Umsetzen mit Anilin (N.). — Krystalle (aus Ligroin). Sintert bei 64°, schmilzt bei 67°. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol, leicht in warmem Ligroin.

ϑ.ι-Dibrom-stearinsäure-anilid vom Schmelzpunkt 88°, Anilid des Elaidinsäuredibromids $C_{24}H_{39}ONBr_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_7\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$. *B.* Aus Elaidinsäure-anilid und 1 Mol Brom in Chloroform (NICOLET, *Am. Soc.* **43**, 2124). Aus Elaidinsäurechlorid (H **2**, 470) durch Anlagerung von Brom in Chloroform-Lösung und nachfolgende Umsetzung mit Anilin (N.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 88°. Sehr leicht löslich in Chloroform und heißem Benzol, schwer in kaltem Alkohol. — Liefert beim Kochen mit Zink und alkoh. Salzsäure Elaidinsäure-anilid.

Cerotinsäure-anilid $C_{33}H_{59}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_{26}H_{53}$ oder $C_{32}H_{57}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_{25}H_{51}$ (E I 197)[1]). Ein aus der Cerotinsäure des Wollfetts durch Kochen mit Anilin dargestelltes Präparat schmolz bei 97° (korr.); ein Präparat aus Bienenwachs-Cerotinsäure zeigte den Schmelzpunkt 96° (GRASSOW, *Bio. Z.* **148**, 65, 66, 69).

Acrylsäure-anilid $C_9H_9ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH_2$ (H 257). Geht bei 3-tägigem Erhitzen auf 130° in ein bräunliches, hornartiges Polymerisationsprodukt über, das in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlöslich ist (STAUDINGER, URECH, WEHRLI, *Helv.* **12**, 1132).

Acrylsäure-methylanilid $C_{10}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH:CH_2$ (H 257). *B.* Bei der Destillation von β-Chlor-propionsäure-methylanilid unter gewöhnlichem Druck (MAYER, VAN ZÜTPHEN, PHILIPPS, *B.* **60**, 862). — F: 76°.

Crotonsäure-anilid $C_{10}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CH_3$ (H 257). Bei mehrtägiger Ultraviolett-Bestrahlung einer Lösung von Crotonsäure-anilid in Benzol erhält man wenig Isocrotonsäure-anilid und harzartige Produkte (STOERMER, ROBERT, *B.* **55**, 1036). Liefert beim Kochen mit Kaliumdisulfit in 40%igem Alkohol β-Sulfo-buttersäure-anilid (BACKER, BLOEMEN, *R.* **45**, 101, 107).

Isocrotonsäure-anilid $C_{10}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CH_3$ (H 258). *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Läßt sich von Crotonsäure-anilid nur sehr schwer durch Umkrystallisieren trennen (STOERMER, ROBERT, *B.* **55**, 1037).

γ.γ-Dichlor-crotonsäure-anilid $C_{10}H_9ONCl_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CHCl_2$. *B.* Aus γ.γ-Dichlor-crotonsäure-chlorid und Anilin in Äther (v. AUWERS, WISSEBACH, *B.* **56**, 740). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 83°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, unlöslich in Wasser.

γ.γ.γ-Trichlor-crotonsäure-anilid $C_{10}H_8ONCl_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CCl_3$. Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 162,5—163,5° (v. AUWERS, WISSEBACH, *B.* **56**, 737). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Benzin, schwer in Wasser.

Crotonsäure-diphenylamid $C_{16}H_{15}ON = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CH_3$ (H 258). *B.* Aus Diphenylamin und Crotonoylchlorid in siedendem Benzol (MAXIM, *Bulet. Soc. chim. România* **10**, 97; *C.* **1929** I, 2161). — F: 113—114°. — Liefert mit Äthylmagnesiumbromid in siedendem Äther β-Methyl-n-valeriansäure-diphenylamid (S. 148); reagiert analog mit Phenylmagnesiumbromid.

Δα-Pentensäure-anilid, β-Äthyl-acrylsäure-anilid $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_2H_5$ (E I 198). F: 100,5° (SEIB, *B.* **60**, 1396), 100° (GOLDBERG, LINSTEAD, *Soc.* **1928**, 2351).

Δβ-Pentensäure-anilid, β-Äthyliden-propionsäure-anilid $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_3$ (E I 198). F: 75° (GOLDBERG, LINSTEAD, *Soc.* **1928**, 2351).

Δα-Hexensäure-anilid, β-Propyl-acrylsäure-anilid, Δα-Dihydrosorbinsäure-anilid $C_{12}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Anilin auf das Chlorid der festen Δα-Hexensäure (E II **2**, 403) (GOLDBERG, LINSTEAD, *Soc.* **1928**, 2351). — Nadeln. F: 109—110°.

Δγ-Hexensäure-anilid, Δγ-Dihydrosorbinsäure-anilid $C_{12}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_3$. *B.* Aus fester oder flüssiger Δγ-Hexensäure durch Überführung in das Chlorid (E II **2**, 404) und Umsetzung mit Anilin (ECCOTT, LINSTEAD, *Soc.* **1929**, 2164). — Nadeln (aus Petroläther). F: 87—88°.

Δβ-Hexensäure-anilid, Δβ-Dihydrosorbinsäure-anilid $C_{12}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Δβ-Hexensäure-chlorid (E II **2**, 404) und Anilin (ECCOTT, LINSTEAD, *Soc.* **1929**, 2162; vgl. v. AUWERS, HEYNA, *A.* **434**, 150). — Nadeln (aus Petroläther). F: 75° (E., L.).

α-Methyl-Δα-pentensäure-anilid, α-Methyl-β-äthyl-acrylsäure-anilid $C_{12}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3):CH \cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 84° (GOLDBERG, LINSTEAD, *Soc.* **1928**, 2356).

γ-Methyl-Δβ-pentensäure-anilid, Brenzterebinsäure-anilid $C_{12}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH:C(CH_3)_2$ (H 259). Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 106° (GOLDBERG, LINSTEAD, *Soc.* **1928**, 2354).

α-Methyl-Δβ-pentensäure-anilid $C_{12}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH:CH \cdot CH_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol oder Benzol + Petroläther). F: 76° (GOLDBERG, LINSTEAD, *Soc.* **1928**, 2356).

γ-Methyl-Δα-pentensäure-anilid, β-Isopropyl-acrylsäure-anilid, Δα-Isohexensäure-anilid $C_{12}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CH(CH_3)_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 142° (LINSTEAD, *Soc.* **1929**, 2505; vgl. GOLDBERG, L., *Soc.* **1928**, 2353).

3-Methyl-buten-(3)-carbonsäure-(2)-anilid $C_{12}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3):CH_2$. Nadeln (aus Petroläther). F: 88° (KON, SPEIGHT, *Soc.* **1926**, 2730).

[1]) Vgl. dazu die Angaben bei Cerotinsäure, E II **2**, 381.

3-Methyl-buten-(2)-carbonsäure-(2)-anilid, Trimethylacrylsäure-anilid $C_{12}H_{15}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3):C(CH_3)_2$ (H 259). F: 94° (Kon, Speight, *Soc.* **1926**, 2730).

Anilid der cis-Hexahydro-o-toluylsäure $C_{14}H_{19}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_{10}\cdot CH_3$ (H 260). *B.* Bei langsamem Eintragen von cis-Hexahydro-o-toluylsäure-chlorid in Anilin bei 0° (Skita, *A.* **431**, 19). — Krystalle (aus Wasser). F: 106°.

Anilid der trans-Hexahydro-o-toluylsäure $C_{14}H_{19}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_{10}\cdot CH_3$ (H 260). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Skita, *A.* **431**, 23). — F: 152°.

Fencholsäure-phenylimidchlorid $C_{16}H_{22}NCl = C_6H_5\cdot N:CCl\cdot C(CH_3)\langle{CH_2\cdot CH\cdot CH(CH_3)_2 \atop CH_2\cdot CH_2}$. *B.* Durch Behandeln von Fencholsäure-anilid (H 261) mit Phosphorpentachlorid in Benzol (v. Braun, Jostes, Münch, *A.* **453**, 126). — Kp_{11}: 165°.

Anilid der inaktiven Dihydro-α-campholensäure (α-Campholansäure) von Lipp (vgl. E II 9, 17) $C_{16}H_{23}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot HC\langle{C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_3 \atop CH_2 — CH_2}$. Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 140—141° (korr.) (Lipp, *B.* **55**, 1889).

Anilid der inaktiven Dihydro-α-campholensäure von Blanc, Desfontaines (vgl. E II 9, 17) $C_{16}H_{23}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot HC\langle{C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_3 \atop CH_2 — CH_2}$. F: 136—137° (korr.) (Lipp, *B.* **55**, 1890).

[d-Campholsäure]-anilid $C_{16}H_{23}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)\langle{C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_3 \atop CH_2 — CH_2}$ (H 261). Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 93° (Rupe, Läuger, *Helv.* **3**, 281).

[Brom-d-campholsäure]-anilid $C_{16}H_{22}ONBr = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)\langle{C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_2Br \atop CH_2 — CH_2}$. Nadeln (aus Äther). F: 142° (Rupe, Jäggi, *Helv.* **3**, 659). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Essigester, schwer in Äther, Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser.

[d-Campholsäure]-[N.N'-diphenyl-amidin] $C_{22}H_{28}N_2 = C_6H_5\cdot N:C(NH\cdot C_6H_5)\cdot C_5H_5(CH_3)_4$. *B.* Durch Erwärmen von [d-Campholsäure]-anilid mit Phosphorpentachlorid und Behandeln des entstandenen Phenylimidchlorids mit überschüssigem Anilin (Rupe, Läuger, *Helv.* **3**, 282). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 211°. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol 1.2.2.3-Tetramethyl-1-dianilinomethyl-cyclopentan (S. 112).

[d-Isocampholsäure]-anilid $C_{16}H_{23}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_5H_6(CH_3)_3$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_5H_5(CH_3)_4$. *B.* Aus d-Isocampholsäure (E II 9, 19) durch Überführung in das Chlorid und Umsetzung mit Anilin in Benzol oder durch Erhitzen mit Anilin im Rohr auf 230° (Rupe, Briellmann, *Helv.* **5**, 772). — Nadeln (aus verd. Alkohol), Prismen (aus Benzin). F: 119,5°. Kp_{10}: 188°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser.

dl-Isocampholsäure-anilid $C_{16}H_{23}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_5H_6(CH_3)_3$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_5H_5(CH_3)_4$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 137—139° (Lipp, *B.* **55**, 1892).

Dihydrochrysanthemumsäure-anilid $C_{16}H_{23}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot HC\langle{C(CH_3)_2 \atop CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2}$. *B.* Aus Dihydrochrysanthemumsäure-chlorid (E II 9, 20) und Anilin in Äther (Staudinger, Ruzicka, *Helv.* 7, 205). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 82—83°. Im Hochvakuum destillierbar. Leicht löslich in Petroläther.

Ölsäure-anilid $C_{24}H_{39}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_7\cdot CH:CH\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$ (H 261; E I 198). Liefert mit 1 Mol Brom in Chloroform das Anilid des Ölsäuredibromids (S. 148), mit 1 Mol Brom in Ligroin geringe Mengen eines bei 90—91° schmelzenden Produkts (schwer löslich in kaltem Alkohol) (Nicolet, *Am. Soc.* **43**, 2123). Einw. von überschüssigem Brom in Chloroform: N.

Elaidinsäure-anilid $C_{24}H_{39}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_7\cdot CH:CH\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Elaidinsäure mit Anilin im Rohr auf 200° (Nicolet, *Am. Soc.* **43**, 2124). — Krystalle (aus Alkohol). F: 72°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in warmem Benzol, schwer in Petroläther. — Gibt mit Brom in Chloroform das Anilid des Elaidinsäuredibromids (S. 148).

Anilid der Isoerucasäure (vgl. E II 2, 448) $C_{28}H_{47}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_{21}H_{41}$. Nadeln (aus Alkohol). F: 77—78,5° (Mirchandani, Simonsen, *Soc.* **1927**, 375).

Propiolsäure-anilid $C_9H_7ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C:CH$. *B.* Aus Propiolsäureanhydrid und Anilin in Äther unter Kühlung (Straus, Voss, *B.* **59**, 1689). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 86—87° (Gelbfärbung). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Kupfersalz. Gelb.

Anilid der höherschmelzenden β-Methyl-sorbinsäure (vgl. E II 2, 453) $C_{13}H_{15}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH:CH\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 134—135° (BURTON, INGOLD, *Soc.* **1929**, 2029).

Δ¹-Cyclopentenylessigsäure-anilid $C_{13}H_{15}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C{<}\begin{smallmatrix}CH\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}$. Nadeln (aus Methanol). F: 98° (KON, NARAYANAN, *Soc.* **1927**, 1547).

Cyclopentylidenessigsäure-anilid $C_{13}H_{15}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH:C{<}\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}$. Nadeln. F: 152—153° (KON, NARAYANAN, *Soc.* **1927**, 1547).

Diallylessigsäure-anilid $C_{14}H_{17}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot CH:CH_2)_2$. *B.* Aus Diallylketen und Anilin (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* **6**, 300). — Krystalle (aus Petroläther). F: 75° bis 76°.

Δ¹-Cyclohexenylessigsäure-anilid $C_{14}H_{17}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C{<}\begin{smallmatrix}CH\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}{>}CH_2$. Nadeln. F: 117° (KON, NARAYANAN, *Soc.* **1927**, 1548).

Cyclohexylidenessigsäure-anilid $C_{14}H_{17}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH:C{<}\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}{>}CH_2$. F: 138—139° (KON, NARAYANAN, *Soc.* **1927**, 1548).

Δ¹-Cycloheptenylessigsäure-anilid $C_{15}H_{19}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C{<}\begin{smallmatrix}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}$. Tafeln (aus Benzol + Petroläther). F: 79—80° (HUGH, KON, MITCHELL, *Soc.* **1929**, 1438).

Cycloheptylidenessigsäure-anilid $C_{15}H_{19}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH:C{<}\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}$. Nadeln (aus Essigester + Petroläther). F: 90—91° (HUGH, KON, MITCHELL, *Soc.* **1929**, 1437).

β-Cyclohexyl-acrylsäure-anilid $C_{15}H_{19}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_{11}$. F: 142° (SIRCAR, *Soc.* **1928**, 55).

α-[Δ¹-Cyclohexenyl]-propionsäure-anilid $C_{15}H_{19}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot C{<}\begin{smallmatrix}CH\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}{>}CH_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 123—124° (KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* **1929**, 2149; KON, THAKUR, *Soc.* **1930**, 2221).

Chrysanthemumsäure-anilid $C_{16}H_{21}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot HC{<}\begin{smallmatrix}C(CH_3)_2\\ CH\cdot CH:C(CH_3)_2\end{smallmatrix}$. Nadeln (aus Petroläther). F: 101° (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* **7**, 205), 106—107° (YAMAMOTO, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **3**, 207; *C.* **1926** I, 693).

Anilid der cis-Dekalin-carbonsäure-(2) (Dekahydro-β-naphthoesäure A) (vgl. E II 9, 49) $C_{17}H_{23}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_{10}H_{17}$. Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 128—130° (BORSCHE, LANGE, *A.* **434**, 234). Leicht löslich in Äther.

Anilid der trans-Dekalin-carbonsäure-(2) (Dekahydro-β-naphthoesäure B) (vgl. E II 9, 49) $C_{17}H_{23}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_{10}H_{17}$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 155—158° (BORSCHE, LANGE, *A.* **434**, 235). Leicht löslich in Äther.

Dicyclohexylessigsäure-anilid $C_{20}H_{29}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_6H_{11})_2$. Nadeln (aus Alkohol + Chloroform oder aus Benzol). F: 203° (VENUS-DANILOWA, *B.* **61**, 1961; Ж. **61**, 63).

Chaulmoograsäure-anilid $C_{24}H_{37}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_{12}\cdot C_5H_7$. *B.* Beim Erhitzen von Chaulmoograsäure-amid mit Anilin auf 195—200° (HERRERA-BATTEKE, *Philippine J. Sci.* **32**, 37; *C.* **1927** I, 2726). — Tafeln (aus Alkohol). F: 89°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Petroläther und Wasser.

Anilid einer rechtsdrehenden Bornylen-carbonsäure-(2) (vgl. E II 9, 66) $C_{17}H_{21}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Phenylisocyanid auf Pernitrosocampher (E II 7, 99) (PASSERINI, *G.* **54**, 542). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 124° bis 125°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

$$\begin{array}{lll} H_2C\text{—}C(CH_3)\text{—}C\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5 & & \\ \quad | \quad\; C(CH_3)_2 \quad \| & & (?) \\ H_2C\text{—}CH\text{———}CH & & \end{array}$$

Anilid der Thujylidenessigsäure (vgl. E II 9, 68) $C_{18}H_{23}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH:C_6H_6(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. Prismen (aus Petroläther). F: 118,5° (HUGH, KON, *Soc.* **1927**, 2597).

Anilid der Isolongifolsäure (vgl. E II 9, 69) $C_{20}H_{27}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_{13}H_{21}$. Nadeln (aus Benzol). F: 197° (SIMONSEN, *Soc.* **123**, 2657). [BEGER]

Benzoesäure-anilid, Benzanilid $C_{13}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 262; E I 199). *B.* Geringe Mengen Benzanilid bilden sich bei 24-stdg. Ultraviolett-Bestrahlung eines Gemisches aus je 1 Mol Anilin und Benzoesäure (STOERMER, ROBERT, *B.* **55**, 1040). Entsteht aus Benzoesäureanhydrid und Anilin (vgl. H 262) in guter Ausbeute bei 3-stdg. Kochen (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* **57**, 436) oder beim Erwärmen in nicht zu verdünnter wäßriger Lösung (AU., TH., *B.* **57**, 1005, 1007). In ca. 62%iger Ausbeute beim Behandeln von Anilin mit Benzoylchlorid und Natronlauge nach SCHOTTEN-BAUMANN (RAIFORD, TAFT, LANKELMA, *Am. Soc.* **46**, 2054). Beim Erhitzen von Anilin-hydrochlorid mit Dibenzamid auf 160—180° (BRUNNER, SEEGER, DITTRICH, *M.* **45**, 79, 81). Zur Bildung aus Carbanilsäureazid und Phenylmagnesiumbromid in Äther (E I 199) vgl. a. BERTHO, *J. pr.* [2] **116**, 110. Beim Erhitzen von Phenylisocyanat mit Benzol (vgl. H 263) in Gegenwart von Zirkonium(IV)-chlorid auf dem Wasserbad (KRISHNAMURTI, *C.* **1929** I, 2156). Bei der Einw. von Phenylisocyanat auf Phenylcalciumjodid (Syst. Nr. 2337a) (GILMAN, SCHULZE, *Am. Soc.* **48**, 2466). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in geschmolzenes Dibenzoylanilin bei 250—270° (CHAPMAN, *Soc.* **127**, 2819). Aus Benzophenon durch Einw. von Stickstoffwasserstoffsäure und etwas konz. Schwefelsäure unter Kühlung in Benzol (SCHMIDT, *Acta Acad. Abo.* **2**, Nr. 7, S. 36; *C.* **1925** I, 1573; KNOLL & Co., SCHM., D.R.P. 427858; *C.* **1926** I, 3627; *Frdl.* **15**, 221; vgl. SCHM., *B.* **57**, 704). Bildung aus Benzophenonoxim (vgl. H 263) s. bei diesem, E II 7, 356.

Härte der Krystalle: REIS, ZIMMERMANN, *Ph. Ch.* **102**, 332. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: BATTEGAY, AMUAT, *Bl.* [4] **35**, 1454. Luminescenz bei Bestrahlung mit Kathodenstrahlen: MARSH, *Soc.* **1927**, 126. Löslichkeit in 99%iger Essigsäure zwischen 20° (1,73) und 35° (3,10 g in 100 g Lösungsmittel) sowie Löslichkeit in Essigsäure verschiedener Konzentration zwischen 20° und 35°: BRADFIELD, WILLIAMS, *Soc.* **1929**, 2544. Im Schmelzdiagramm des Systems mit Antimontrichlorid wurden die Verbindungen $C_{13}H_{11}ON + SbCl_3$ (F: 112°) und $C_{13}H_{11}ON + 2\,SbCl_3$ (F: 99°) und Eutektika bei 108°, 98° und 55° und ca. 61, 37 und 12 Mol-% Benzanilid nachgewiesen (VANSTONE, *Soc.* **127**, 551). Das System mit Antimontribromid enthält die Verbindung $C_{13}H_{11}ON + SbBr_3$ (F: 116°), eine unbeständige Verbindung $C_{13}H_{11}ON + 2\,SbBr_3$ und Eutektika bei 114°, 98° und 76° und ca. 58, 33 und 13 Mol-% Benzanilid (V.). Schmelzdiagramm des binären Systems mit Benzoesäure (Eutektikum: 109°; 25 Mol-% Benzanilid): PUSCHIN, WILOWITSCH, *B.* **58**, 2867; mit Veronal: PFEIFFER, ANGERN, *H.* **154**, 286. Elektrolytische Dissoziationskonstante in Wasser bei 55°: $2,2 \times 10^{-13}$ (berechnet aus der Geschwindigkeit der Rohrzuckerinversion) (ARNALL, *Soc.* **117**, 837).

Liefert beim Erhitzen mit japanischer saurer Erde auf 300° Anilin, Benzoesäure und etwas Benzonitril (INOUE, *Bl. chem. Soc. Japan* **1**, 178; *C.* **1926** II, 2711). Gibt mit p-Toluolsulfonsäuredichloramid in Eisessig in Gegenwart von etwas konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur ca. 70% Benzoesäure-[4-chlor-anilid] und ca. 30% Benzoesäure-[2-chlor-anilid] (ORTON, BRADFIELD, *Soc.* **1927**, 988, 995); Geschwindigkeit dieser Reaktion: O., BR. Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung: FRANCIS, *Am. Soc.* **48**, 1633. Benzanilid gibt beim Behandeln mit einem Gemisch aus Nitrosylschwefelsäure und rauchender Salpetersäure und Aceton [2-Nitro-benzoesäure]-anilid (VARMA, KULKARNI, *Am. Soc.* **47**, 145). Gibt beim Erhitzen mit Dischwefeldichlorid S_2Cl_2 4.4'-Bis-benzamino-diphenyltrisulfid (Syst. Nr. 1853) (NAIK, *Soc.* **119**, 1167, 1169). Bei längerem Erhitzen mit Hydroxylaminhydrochlorid und 1n-Salzsäure auf 150° konnte im Reaktionsgemisch Phenol nachgewiesen werden (LACHMAN, *Am. Soc.* **47**, 264).

Gibt beim Kochen mit etwas mehr als 1 Mol Oxalylchlorid (vgl. E I 200) in Schwefelkohlenstoff ein chlorhaltiges, bei 110° schmelzendes Produkt (STOLLÉ, LUTHER, *B.* **53**, 317). Reaktion mit p-Toluolsulfonsäure-dichloramid s. o. Benzanilid kondensiert sich mit 4-Nitro-anilin in Gegenwart von Phosphortrichlorid bei 100° oder besser in Gegenwart von Phosphorpentachlorid in siedendem Benzol unter Bildung von N-Phenyl-N'-[4-nitro-phenyl]-benzamidin; reagiert analog mit N-Methyl-4-nitro-anilin (CHEW, PYMAN, *Soc.* **1927**, 2320).

Gibt mit wäßr. Chinon-Lösung eine rote Färbung (COOPER, NICHOLAS, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 60 T; *C.* **1927** I, 2203).

Verbindungen mit Antimontrichlorid und Antimontribromid s. o.

N-Phenyl-benzamidin $C_{13}H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C_6H_5$ bzw. $C_6H_5 \cdot N:C(NH_2) \cdot C_6H_5$ (H 264; E I 200). *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von Dibenzamid mit Anilinhydrochlorid auf 160—180° (BRUNNER, SEEGER, DITTRICH, *M.* **45**, 81). — Bei der Darstellung durch Umsetzung von Benzanilid mit Phosphorpentachlorid und nachfolgende Behandlung mit Ammoniak (v. PECHMANN, *B.* **30**, 1782; H 265) erhielten PYMAN (*Soc.* **123**, 3365) und KIRSSANOW, IWASCHTSCHENKO (*Bl.* [5] **2** [1935], 2116) nur geringe Mengen N-Phenyl-benzamidin. — Spieße (aus Alkohol). F: 115—116° (korr.) (PY.). — Wird beim Behandeln mit Natriumamalgam und Essigsäure in Alkohol entgegen der Angabe von BERNTHSEN, SZYMANSKI (*B.* **13** [1880], 918; H 265) nicht wesentlich verändert (K., I., *Bl.* [5] **2**, 1944). Gibt bei der Einw. von Methyljodid außer N-Methyl-N-phenyl-benzamidin als Hauptprodukt (v. PECHMANN, *B.* **30** [1897], 1782; PY., *Soc.* **123**, 3367) etwas N.N'-Dimethyl-N-phenyl-benzamidin (S. 154) und geringe Mengen

N-Methyl-N'-phenyl-benzamidin (s. u.) (PY.). — Hydrochlorid $C_{13}H_{12}N_2 + HCl$. Krystalle. F: 221° (unkorr.) (BR., SEE., D.). — Chloroplatinat. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2 C_{13}H_{12}N_2 + H_2PtCl_6$. Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser (BR., SEE., D.).

N-Methyl-N'-phenyl-benzamidin $C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(C_6H_5):N\cdot CH_3$ bzw. $C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot NH\cdot CH_3$ (H 265). F: 135—136° (korr.) (PYMAN, *Soc.* **123**, 369). — Wird beim Behandeln mit Methyljodid in Methanol in N.N'-Dimethyl-N-phenyl-benzamidin übergeführt; beim Erhitzen der Komponenten ohne Lösungsmittel auf 100° entsteht daneben etwas N.N-Dimethyl-N'-phenyl-benzamidin (S. 157) (PY., *Soc.* **123**, 369, 3366; vgl. a. v. PECHMANN, *B.* **28**, 2371). — Pikrat. F: 169—170° (korr.) (PY., *Soc.* **123**, 3366).

[2-Chlor-benzoesäure]-anilid $C_{13}H_{10}ONCl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4Cl$ (H 266). *B.* Beim Behandeln von 2-Chlor-benzophenon-oxim mit Phosphorpentachlorid in Äther (MONTAGNE, KOOPAL, *R.* **29** [1910], 143; MEISENHEIMER, MEIS, *B.* **57**, 295). — F: 117,5—118° (MO., K.), 114° (MEI., MEIS).

[4-Chlor-benzoesäure]-anilid $C_{13}H_{10}ONCl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4Cl$ (H 267). *B.* Beim Erhitzen von Phenylisocyanat mit Chlorbenzol in Gegenwart von Zirkonium(IV)-chlorid auf dem Wasserbad (KRISHNAMURTI, *C.* **1929** I, 2156).

[3.5-Dichlor-benzoesäure]-anilid $C_{13}H_9ONCl_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_3Cl_2$. *B.* Aus 3.5-Dichlor-benzoesäure und Anilin (WATERS, *Soc.* **1929**, 2108). Entsteht als einziges Reaktionsprodukt beim Behandeln von 3.5-Dichlor-benzophenon-α-oxim (E II 7, 359) mit Phosphorpentachlorid in Äther (W.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 148°.

[2.4.6-Trichlor-benzoesäure]-anilid $C_{13}H_8ONCl_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_2Cl_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trichlor-benzoylchlorid und Anilin (CHAPMAN, *Soc.* **1927**, 1749). — Nadeln. F: 197°.

[2-Brom-benzoesäure]-anilid $C_{13}H_{10}ONBr = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4Br$ (H 267). *B.* Beim Erwärmen von 2-Brom-benzoylchlorid mit Anilin in Benzol (MEISENHEIMER, MEIS, *B.* **57**, 295). Beim Behandeln von 2-Brom-benzophenon-oxim mit Phosphorpentachlorid in Äther unter Eiskühlung (M., M.). — Wird bei 2-stdg. Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge nur spurenweise verseift.

[2-Nitro-benzoesäure]-anilid $C_{13}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (H 267). *B.* Zur Bildung aus 2-Nitro-benzoylchlorid und Anilin in Gegenwart von Alkali vgl. SHAH, *J. indian Inst. Sci.* **7**, 213; *C.* **1925** I, 659. Bei der Einw. eines Gemisches aus Nitrosylschwefelsäure, rauchender Salpetersäure und Aceton auf Benzanilid (VARMA, KULKARNI, *Am. Soc.* **47**, 145). — F: 161—162° (LOCKEMANN, REIN, *B.* **80** [1947], 488).

[3-Nitro-benzoesäure]-anilid $C_{13}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (H 267). *B.* Beim Erwärmen von 3-Nitro-benzoylchlorid mit Anilin und Diäthylanilin auf dem Wasserbad (SHAH, *J. indian Inst. Sci.* **7**, 215; *C.* **1925** I, 659). Über Bildung aus [3-Nitro-benzoesäure]-anhydrid und Anilin vgl. AUTENRIETH, THOMAE, *B.* **57**, 1008.

[4-Nitro-benzoesäure]-anilid $C_{13}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (H 268). *B.* Durch Umsetzung von Anilin mit 4-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin + Chloroform (RAIFORD, TAFT, LANKELMA, *Am. Soc.* **46**, 2054; vgl. BRADY, MEHTA, *Soc.* **125**, 2301 Anm.) oder mit 4-Nitro-benzoesäure und Thionylchlorid in Pyridin unter Kühlung mit Kältemischung (BARNETT, NIXON, *Chem. N.* **129**, 190; *C.* **1924** II, 2152). Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf 4-Nitro-benzophenon-α-oxim in Äther unter Kühlung (BR., M., *Soc.* **125**, 2301). — F: 216° (BA., N.), 214° (BR., M.).

[6-Chlor-3-nitro-benzoesäure]-anilid $C_{13}H_9O_3N_2Cl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_3Cl\cdot NO_2$. *B.* Beim Erwärmen von 6-Chlor-3-nitro-benzoylchlorid mit Anilin auf dem Wasserbad (MEISENHEIMER, ZIMMERMANN, v. KUMMER, *A.* **446**, 217). Aus 6-Chlor-3-nitro-benzophenon-oxim beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in absol. Äther unter Eiskühlung (M., Z., v. K., *A.* **446**, 216). — Nadeln (aus Alkohol). F: 158°. — Liefert beim Kochen mit Natriummethylat-Lösung in Benzol [5-Nitro-2-methoxy-benzoesäure]-anilid.

[6-Brom-3-nitro-benzoesäure]-anilid $C_{13}H_9O_3N_2Br = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_3Br\cdot NO_2$ (H 268). *B.* Beim Behandeln von 6-Brom-3-nitro-benzophenon-oxim mit Phosphorpentachlorid in absol. Äther unter Kühlung (MEISENHEIMER, ZIMMERMANN, v. KUMMER, *A.* **446**, 218). — F: 168° bis 169°.

[2.4-Dinitro-benzoesäure]-anilid $C_{13}H_9O_5N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-benzoylchlorid und Anilin (BARROW, GRIFFITHS, BLOOM, *Soc.* **121**, 1714). Neben anderen Verbindungen beim Behandeln von 2.4-Dinitro-benzaldoxim-N-phenyläther (S. 115) mit Salzsäure + Essigsäure (BA., G., BL.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 193°.

[2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure]-anilid $C_{13}H_8O_5N_3Cl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_2Cl(NO_2)_2$. *B.* Aus 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoylchlorid und Anilin in Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung (BARNETT, *B.* **58**, 1611). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 177°.

Thiobenzoesäure-anilid, Thiobenzanilid, N-Phenyl-thiobenzamid $C_{13}H_{11}NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot C_6H_5$ (H 269; E I 201). *B.* Bei der Umsetzung von Thiobenzoylchlorid mit Anilin in Äther (STAUDINGER, SIEGWART, *Helv.* **3**, 832). Aus Benzalanilin beim Erhitzen mit Schwefel im Rohr auf 170—180° (KINDLER, *A.* **431**, 225, 226) oder mit Schwefelkohlenstoff im Autoklaven auf 170° (BIGELOW, *Am. Soc.* **47**, 196). Aus Thioacetamid und N-Phenyl-benzimidchlorid in Äther (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **2**, 301; *C.* **1925** II, 1153). — F: 99° (K.). — Liefert bei der thermischen Zersetzung außer 2-Phenyl-benzthiazol (vgl. H 269) noch Stilben, N.N'-Diphenyl-benzamidin und Tetraphenylthiophen (CHAPMAN, *Soc.* **1928**, 1895). Bei der elektrolytischen Reduktion an einer Bleikathode in ca. 80%iger Schwefelsäure bei 15—20° entstehen Benzaldehyd und wenig Benzylidenanilin (KINDLER, *A.* **431**, 221). Gibt bei der Einw. von Dischwefeldichlorid in kaltem Äther Bis-[α-phenylimino-benzyl]-sulfid (S. 159), Benzanilid, Anilin und Schwefel (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **3**, 153; *C.* **1925** II, 2206); dieselben Produkte (mit Ausnahme von Anilin) entstehen auch beim Behandeln mit Thionylchlorid oder Sulfurylchlorid in Äther (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **7**, 242; *C.* **1928** I, 1763). Eine Lösung von Thiobenzanilid in alkoh. Kalilauge gibt mit Benzoylchlorid in Chloroform N-Benzoyl-thiobenzanilid (S. 159) (RIVIER, SCHNEIDER, *Helv.* **3**, 133); analog verläuft die Einw. von Chlorthioameisensäure-O-äthylester (R., SCHALCH, *Helv.* **6**, 612). Beim Sättigen einer äther. Lösung von Thiobenzanilid und Benzonitril mit Chlorwasserstoff unter starker Kühlung erhält man α-Imino-α'-phenylimino-dibenzylsulfid (S. 159) (I., *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 192, 194; *C.* **1927** II, 1268). Die Natriumverbindung des Thiobenzanilids gibt mit Benzolsulfochlorid in Benzol Benzolthiosulfonsäure und Bis-[α-phenylimino-benzyl]-sulfid; geringe Mengen der letztgenannten Verbindung entstehen auch bei der Einw. von Benzolsulfochlorid auf freies Thiobenzanilid in Äther (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **7**, 246; *C.* **1928** I, 1763).

$2C_{13}H_{11}NS + HgCl_2$. Pulver. Schmilzt bei 100—101° zu einer gelben Flüssigkeit, die bei 160° zu einer gelben Masse erstarrt und bei 180° rot wird (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **7**, 308; *C.* **1928** I, 1765). Schwer löslich in Äther.

Benzoesäure-methylanilid, N-Methyl-benzanilid $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 269; E I 201). Liefert bei der Einw. von rauchender Salpetersäure, zuletzt bei 60—70° Methyl-pikryl-nitramin (Syst. Nr. 1671) (MEISENHEIMER, v. BUDKEWICZ, KANANOW, *A.* **423**, 83). Beim Behandeln mit Kaliumnitrat in konz. Schwefelsäure entstehen Benzoesäure-[N-methyl-4-nitro-anilid] (H **12**, 720) und Benzoesäure-[N-methyl-2.4-dinitro-anilid] (HESS, *B.* **18** [1885], 686; vgl. M., v. B., K.).

N-Methyl-N-phenyl-benzamidin $C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C(:NH) \cdot C_6H_5$ (H 269). Zur Bildung aus N-Phenyl-benzamidin und Methyljodid vgl. a. PYMAN, *Soc.* **123**, 3365. — F: 84° bis 85° (korr.). — Pikrat. F: 184° (korr.).

N.N'-Dimethyl-N-phenyl-benzamidin $C_{15}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$ (H 269). *B.* In geringer Menge neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Methyljodid auf N-Phenyl-benzamidin (PYMAN, *Soc.* **123**, 3365). Zur Bildung durch Einw. von Methyljodid auf N-Methyl-N-phenyl-benzamidin und auf N-Methyl-N'-phenyl-benzamidin (vgl. H 269) vgl. a. PY., *Soc.* **123**, 369, 3366, 3367. — F: 56° (PY., *Soc.* **123**, 3367 Anm.). — Gibt bei mehrstündigem Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid auf dem Wasserbad ein Jodmethylat $C_{16}H_{19}N_2 \cdot I$ (S. 157) (PY., *Soc.* **123**, 3363, 3368). — Hydrojodid. F: 191—192° (korr.) (PY., *Soc.* **123**, 370). — Pikrat. F: 174—176° (korr.) (PY., *Soc.* **123**, 369, 3366).

Benzoesäure-äthylanilid, N-Äthyl-benzanilid $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 270; E I 201). F: 54° (MILLS, HARRIS, LAMBOURNE, *Soc.* **119**, 1298).

N-Butyl-benzanilid, Benzoyl-butylanilin $C_{17}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot N([CH_2]_3 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. F: 55° (MILLS, HARRIS, LAMBOURNE, *Soc.* **119**, 1298).

N-Isoamyl-benzanilid, Benzoyl-isoamylanilin $C_{18}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot N(C_5H_{11}) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Benzoylierung von Isoamylanilin (CLAISEN, *J. pr.* [2] **105**, 86). Durch Hydrierung von N-[γ.γ-Dimethyl-allyl]-benzanilid in Gegenwart von Palladium in Alkohol (C., *J. pr.* [2] **105**, 85). — Säulen (aus Benzin). F: 75°.

N-[β-Brom-allyl]-benzanilid $C_{16}H_{14}ONBr = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CBr:CH_2) \cdot CO \cdot C_6H_5$. Schmilzt nach dem Ausfällen aus äther. Lösung durch Petroläther bei 79° (v. BRAUN, TAUBER, *A.* **458**, 106).

N-[γ.γ-Dimethyl-allyl]-benzanilid $C_{18}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von [γ.γ-Dimethyl-allyl]-anilin mit Benzoylchlorid in Pyridin auf dem Wasserbad (CLAISEN, *J. pr.* [2] **105**, 85). — Säulen (aus Benzin + Benzol). F: 80—81°. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium in Alkohol N-Isoamyl-benzanilid.

N-[β.γ.γ-Trimethyl-allyl]-benzanilid $C_{19}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):C(CH_3)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (CLAISEN, *J. pr.* [2] **105**, 91). — Tafeln (aus Ligroin). F: 97,5—98,5°.

N-Cyclohexyl-benzanilid, Benzoyl-cyclohexylanilin $C_{19}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot N(C_6H_{11}) \cdot CO \cdot C_6H_5$. Prismen. F: 102° (FOUQUE, *A. ch.* [9] **15**, 328). Kp_{20}: 243° (unter geringer Zersetzung). Unlöslich in Wasser, löslich in Chloroform, Alkohol und Äther.

Benzoylderivat des linksdrehenden Citronellylanilins $C_{23}H_{29}ON = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Aus linksdrehendem Citronellylanilin (S. 100) und Benzoylchlorid in Pyridin (RUPE, RINDERKNECHT, *Helv.* **8**, 173). — Hellgelbes Öl. Kp_{10}: 242—244°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

Benzoesäure - diphenylamid, Benzoyl - diphenylamin $C_{19}H_{15}ON = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 270; E I 201). Schmelzdiagramm des binären Systems mit N-Phenyl-benziminophenyläther: CHAPMAN, *Soc.* **127**, 1993.

N.N-Diphenyl-benzamidin $C_{19}H_{16}N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot C(:NH) \cdot C_6H_5$ (H 270). *B.* Durch Erhitzen von Diphenylamin-hydrochlorid mit Dibenzamid auf 160—170° (BRUNNER, SEEGER, DITTRICH, *M.* **45**, 85).

[2-Chlor-benzoyl]-diphenylamin $C_{19}H_{14}ONCl = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 2-Chlor-benzoylchlorid und Diphenylamin (CHAPMAN, *Soc.* **1927**, 1748). Beim Erhitzen von N-Phenyl-[2-chlor-benzimino]-phenyläther auf 280—310° (CH., *Soc.* **1927**, 1745, 1748, 1750). — Prismen (aus Alkohol). F: 142—143°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

[4-Chlor-benzoyl]-diphenylamin $C_{19}H_{14}ONCl = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (CHAPMAN, *Soc.* **1927**, 1745, 1748, 1749). — Blättchen (aus Alkohol). F: 138—138,5°.

[2.4.6-Trichlor-benzoyl]-diphenylamin $C_{19}H_{12}ONCl_3 = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot C_6H_2Cl_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (CHAPMAN, *Soc.* **1927**, 1745, 1748, 1749). — Prismen (aus Alkohol). F: 118—119°.

[4-Nitro-benzoyl]-diphenylamin $C_{19}H_{14}O_3N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (CHAPMAN, *Soc.* **1927**, 1745, 1748, 1749). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 156—157°.

Thiobenzoesäure-diphenylamid, Thiobenzoyl-diphenylamin $C_{19}H_{15}NS = (C_6H_5)_2N \cdot CS \cdot C_6H_5$ (H 271; E I 202). Liefert beim Erhitzen im Kohlendioxydstrom auf 330—340° Thiophenol, Diphenylsulfid, Benzonitril und 2-Phenyl-benzthiazol (CHAPMAN, *Soc.* **1926**, 2297, 2299).

N-[β-Oxy-äthyl]-benzanilid, β-Benzoylanilino-äthylalkohol $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (H 271). Die von CLEMO, PERKIN (*Soc.* **125**, 1810) unter dieser Formel beschriebene Verbindung wurde von SCHORIGIN, BELOW (*B.* **68** [1935], 833) als [β-Benzoyloxy-äthyl]-anilin (S. 107) erkannt.

N-[β-Benzoyloxy-äthyl]-benzanilid $C_{22}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 271). *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf [β-Benzoyloxy-äthyl]-anilin (S. 107) (CLEMO, PERKIN, *Soc.* **125**, 1810; vgl. SCHORIGIN, BELOW, *B.* **68** [1935], 833).

Formylanilino-benzoylanilino-methan, N-Formyl-N'-benzoyl-methylendianilin $C_{21}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CHO) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von N-Formyl-methylendianilin in Benzol mit Benzoylchlorid und 2n-Natronlauge (REISSERT, HÄNDELER, *B.* **57**, 992). — Nadeln (aus Methanol). F: 119°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Äther, leichter in Methanol, Alkohol und Benzol.

N-Phenyl-benziminomethyläther $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot N:C(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$ (H 271). Geschwindigkeit der Umwandlung in N-Methyl-benzanilid bei 300—350°: CHAPMAN, *Soc.* **1927**, 1750.

N-Phenyl-benziminophenyläther $C_{19}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot N:C(O \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$ (H 272; E I 202). Zur Bildung aus N-Phenyl-benzimidchlorid und Natriumphenolat (H 272) vgl. a. CHAPMAN, *Soc.* **121**, 1677, 1679; **127**, 1996. — Elektrische Leitfähigkeit der Schmelze bei 260—280°: CH., *Soc.* **127**, 1994, 1997. Schmelzdiagramm des binären Systems mit Benzoyl-diphenylamin: CH., *Soc.* **127**, 1993. — Gibt mit Schwefelsäure in Äther ein schwer lösliches Sulfat (CH., *Soc.* **1927**, 1749). Geschwindigkeit der Umlagerung in Benzoyl-diphenylamin (vgl. E I 202) zwischen 228° und 293°: CH., *Soc.* **127**, 1993; **1927**, 1750. Das Hydrochlorid liefert beim Erhitzen im Kohlendioxydstrom auf 160—170° Phenol, N.N'-Diphenyl-benzamidin-hydrochlorid und sehr wenig Benzanilid (CH., *Soc.* **123**, 1153). Beim Erhitzen des Hydrochlorids im Chlorwasserstoffstrom auf 160—200° werden Phenol und N-Phenyl-benzimidchlorid erhalten (CH., *Soc.* **123**, 1152, 1154). — $C_{19}H_{15}ON + HCl$. Blaßgelbe Krystalle. Schmilzt, im Vakuum über Schwefelsäure und Natriumhydroxyd getrocknet, unter Zersetzung bei 130—132° (CH., *Soc.* **123**, 1152).

N-Phenyl-benzimino-[2-chlor-phenyläther] $C_{19}H_{14}ONCl = C_6H_5 \cdot N:C(O \cdot C_6H_4Cl) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Natrium-[2-chlor-phenolat] und N-Phenyl-benzimidchlorid in Alkohol + Äther (CHAPMAN, *Soc.* **127**, 1996; vgl. CH., *Soc.* **121**, 1679). — Fast farblose Prismen (aus Alkohol). F: 88°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Elektrische Leitfähigkeit der Schmelze bei 260—280°: CH.,

Soc. **127**, 1994, 1997. — Lagert sich bei 270—280° in 2-Chlor-N-benzoyl-diphenylamin (Syst. Nr. 1670) um (CH., *Soc.* **127**, 1997). Geschwindigkeit dieser Reaktion zwischen 200° und 255°: CH., *Soc.* **1927**, 1750.

N-Phenyl-benzimino-[3-chlor-phenyläther] $C_{19}H_{14}ONCl = C_6H_5 \cdot N:C(O \cdot C_6H_4Cl) \cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (CHAPMAN, *Soc.* **1927**, 1745). — Nadeln (aus Alkohol). F: 71°. — Lagert sich beim Erhitzen auf 280—310° in 3-Chlor-N-benzoyl-diphenylamin um. Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 243° und 255°: CH., *Soc.* **1927**, 1750.

N-Phenyl-benzimino-[4-chlor-phenyläther] $C_{19}H_{14}ONCl = C_6H_5 \cdot N:C(O \cdot C_6H_4Cl) \cdot C_6H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (CHAPMAN, *Soc.* **127**, 1997). — Blaßgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 92—93° (CH., *Soc.* **127**, 1997). Elektrische Leitfähigkeit der Schmelze bei 260° bis 280°: CH., *Soc.* **127**, 1994, 1997. — Lagert sich beim Erhitzen auf 280—290° in 4-Chlor-N-benzoyl-diphenylamin um (CH., *Soc.* **127**, 1997). Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 241° und 255°: CH., *Soc.* **1927**, 1750. Liefert bei der Hydrolyse mit 50%iger Schwefelsäure Benzoesäure-[4-chlor-phenylester] (CH., *Soc.* **127**, 1997).

N-Phenyl-benzimino-[2.4-dichlor-phenyläther] $C_{19}H_{13}ONCl_2 = C_6H_5 \cdot N:C(O \cdot C_6H_3Cl_2) \cdot C_6H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (CHAPMAN, *Soc.* **1927**, 1745). — Blaßgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 73—74°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol. — Liefert beim Erhitzen auf 280—310° 2.4-Dichlor-N-benzoyl-diphenylamin. Geschwindigkeit dieser Umlagerung zwischen 200° und 243°: CH., *Soc.* **1927**, 1750.

N-Phenyl-benzimino-[2.4.6-trichlor-phenyläther] $C_{19}H_{12}ONCl_3 = C_6H_5 \cdot N:C(O \cdot C_6H_2Cl_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (CHAPMAN, *Soc.* **1927**, 1745). — Tafeln (aus Alkohol). F: 80—81°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol. — Liefert beim Erhitzen auf 280—310° 2.4.6-Trichlor-N-benzoyl-diphenylamin. Geschwindigkeit dieser Umlagerung bei 201° und 220°: CH., *Soc.* **1927**, 1750.

N-Phenyl-benzimino-[2-nitro-phenyläther] $C_{19}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N:C(O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot C_6H_5$ (E I 202). Lagert sich bei 165° in 2-Nitro-N-benzoyl-diphenylamin um (CHAPMAN, *Soc.* **1927**, 1748; vgl. MUMM, HESSE, VOLQUARTZ, *B.* **48** [1915], 389). Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 162—163°: CH., *Soc.* **1927**, 1750.

N-Phenyl-benzimino-[4-nitro-phenyläther] $C_{19}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N:C(O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Natrium-[4-nitro-phenolat] und N-Phenyl-benzimidchlorid in Alkohol + Äther (CHAPMAN, *Soc.* **1927**, 1745). — Blaßgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 76—77°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 150°.

N-Phenyl-benzimino-m-tolyläther $C_{20}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot N:C(O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (GIBSON, JOHNSON, *Soc.* **1929**, 1475). — Nadeln (aus Alkohol). F: 65°. — Lagert sich bei 280—300° in 3-Methyl-N-benzoyl-diphenylamin um.

N-Phenyl-benzimino-α-naphthyläther $C_{23}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot N:C(O \cdot C_{10}H_7) \cdot C_6H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (CHAPMAN, *Soc.* **1927**, 1745). — Krystalle (aus Petroläther). F: 89°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Lagert sich bei 280—310° in Benzoyl-phenyl-α-naphthylamin um. Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 255° und 266—267°: CH., *Soc.* **1927**, 1750.

N-Phenyl-benzimino-β-naphthyläther $C_{23}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot N:C(O \cdot C_{10}H_7) \cdot C_6H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (CHAPMAN, *Soc.* **1927**, 1746). — Blättchen (aus Alkohol). F: 127—128°. Schwer löslich in siedendem Alkohol. — Lagert sich bei 280—310° in Benzoyl-phenyl-β-naphthylamin um. Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 255° und 267°: CH., *Soc.* **1927**, 1750. Bei der Hydrolyse mit 50%iger Schwefelsäure entsteht Benzoesäure-β-naphthylester.

N-Phenyl-benzimino-[2-methoxy-phenyläther] $C_{20}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot N:C(O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (CHAPMAN, *Soc.* **1927**, 1745). — Prismen (aus Alkohol). F: 113°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Lagert sich bei 280—310° in 2-Methoxy-N-benzoyl-diphenylamin um. Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 255° und 267°: CH., *Soc.* **1927**, 1750.

N-Phenyl-benzimino-[3-oxy-phenyläther] $C_{19}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot N:C(O \cdot C_6H_4 \cdot OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von N-Phenyl-benzimidchlorid in Äther auf die Mononatriumverbindung des Resorcins in absol. Alkohol in Wasserstoff-Atmosphäre (CHAPMAN, *Soc.* **121**, 1677, 1679). — Mikroskopische Prismen (aus Alkohol). F: 167—168°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, schwer in Benzol und Äther, sehr schwer in Petroläther, fast unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen auf 170—195° und Verseifen des Reaktionsprodukts mit Salzsäure Benzoesäure und wenig Benzanilid. Das Hydrochlorid gibt beim Erhitzen auf 150—175° und nachfolgenden Verseifen 4-Benzoyl-resorcin und wenig N.N'-Diphenyl-benzamidin. Bei kurzem Erwärmen von N-Phenyl-benzimino-[3-oxy-phenyläther] mit ca. 20%iger Salzsäure auf dem Wasserbad erhält man Resorcinmonobenzoat und Anilin. — $C_{19}H_{15}O_2N + HCl$. Blaßgelbes Krystallpulver. Schmilzt bei 178—179° unter Zersetzung zu einer roten Flüssigkeit.

N-Phenyl-benzimino-[3-methoxy-phenyläther] $C_{20}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot N : C(O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Phenyl-benzimidchlorid und der Natriumverbindung des Resorcinmonomethyläthers in Alkohol + Äther (CHAPMAN, *Soc.* **1927**, 1745). — Viscoses Öl. — Über Umlagerung beim Erhitzen vgl. CH., *Soc.* **1927**, 1750.

N-Phenyl-benzimino-[4-methoxy-phenyläther] $C_{20}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot N : C(O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (CHAPMAN, *Soc.* **1927**, 1745). — Tafeln (aus Alkohol). F: 79—80°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Lagert sich bei 280—310° in 4-Methoxy-N-benzoyl-diphenylamin um. Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 255° und 267°: CH., *Soc.* **1927**, 1750.

N-Phenyl-benzimino-[2-acetyl-phenyläther] $C_{21}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot N : C(O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (CHAPMAN, *Soc.* **1927**, 1745, 1746). — F: 92° bis 93°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Liefert beim Erhitzen auf 267° 1.2-Diphenyl-chinolon-(4) (Syst. Nr. 3188).

N-Phenyl-benzimino-[4-acetyl-phenyläther] $C_{21}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot N : C(O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (CHAPMAN, *Soc.* **1927**, 1745, 1746). — F: 94° bis 95°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Liefert beim Erhitzen auf 280—310° 4-Acetyl-N-benzoyl-diphenylamin. Geschwindigkeit dieser Umlagerung zwischen 200° und 243°: CH., *Soc.* **1927**, 1750.

Benzoesäure-phenylimidchlorid, N-Phenyl-benzimidchlorid, „Benzanilidimidchlorid" $C_{13}H_{10}NCl = C_6H_5 \cdot N : CCl \cdot C_6H_5$ (H 272; E I 202). Kp_{15}: 173° (GIBSON, JOHNSON, *Soc.* **1929**, 1475); Kp_{12}: 174—176° (v. BRAUN, PINKERNELLE, *B.* **67** [1934], 1219). — Reagiert nicht mit Benzol und Aluminiumchlorid; beim Kochen mit Anisol und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff und längeren Erhitzen des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure erhält man 4-Methoxy-benzophenon (STAUDINGER, GOLDSTEIN, SCHLENKER, *Helv.* **4**, 362). Gibt beim Erhitzen mit Phenol im Kohlendioxydstrom auf 150—160° N-Phenyl-benziminophenyläther, N.N'-Diphenyl-benzamidin-hydrochlorid und wenig Benzanilid (CHAPMAN, *Soc.* **123**, 1153). Überführung in N-Phenyl-benzimino-aryläther (vgl. Einw. von Natriumphenolat, H 272): CH., *Soc.* **121**, 1679; **127**, 1997; **1927**, 1745. Liefert beim Erwärmen mit Resorcin auf dem Wasserbad und Verseifen des Reaktionsprodukts mit warmer verdünnter Salzsäure Benzanilid, wenig 4-Benzoyl-resorcin und andere Produkte (CH., *Soc.* **121**, 1678, 1681; vgl. STEPHEN, *Soc.* **117**, 1532). Gibt in äther. Lösung mit Thioacetamid Thiobenzanilid, mit Thiobenzamid Benzonitril und Thiobenzanilid (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **2**, 301; *C.* **1925** II, 1153).

N.N-Dimethyl-N'-phenyl-benzamidin $C_{15}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot N : C(C_6H_5) \cdot N(CH_3)_2$ (H 273). *B.* Neben überwiegenden Mengen N.N'-Dimethyl-N-phenyl-benzamidin (S. 154) beim Erhitzen von N-Methyl-N'-phenyl-benzamidin (S. 153) mit Methyljodid auf 100° (PYMAN, *Soc.* **123**, 369). — F: 72—73° (korr.). — Einw. von Methyljodid s. im folgenden Artikel. — Hydrojodid. F: 200° (korr.). — Pikrat. F: 126—127° (korr.).

Hydroxymethylat des N.N'-Dimethyl-N-phenyl-benzamidins oder des N.N-Dimethyl-N'-phenyl-benzamidins $C_{16}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C(C_6H_5) : N(CH_3)_2 \cdot OH$ oder $(CH_3)_2N \cdot C(C_6H_5) : N(C_6H_5)(CH_3) \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. PYMAN, *Soc.* **123**, 3363. — Jodid $C_{16}H_{19}N_2 \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Dimethyl-N-phenyl-benzamidin (S. 154) oder von N.N-Dimethyl-N'-phenyl-benzamidin (s. o.) mit überschüssigem Methyljodid auf dem Wasserbad (PY., *Soc.* **123**, 3363, 3368). Prismen (aus Wasser). F: 177—179° (korr.). Sehr leicht löslich in Methanol, schwer in kaltem Wasser.

N.N'-Diphenyl-benzamidin $C_{19}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot N : C(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 273; E I 202). *B.* Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von Thiobenzanilid auf Temperaturen über 270° (CHAPMAN, *Soc.* **1928**, 1895) und beim Erhitzen von N-Phenyl-benziminophenyläther-hydrochlorid im Kohlendioxydstrom auf 160—170° oder von N-Phenyl-benzimidchlorid mit Phenol im Kohlendioxydstrom auf 150—160° (CH., *Soc.* **123**, 1151, 1153). — F: 146—147° (CH., *Soc.* **123**, 1153). — Liefert beim Behandeln mit Thiobenzoylchlorid in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff Bis-[α-phenylimino-benzyl]-sulfid (S. 159) (RIVIER, SCHNEIDER, *Helv.* **3**, 132).

N-Phenyl-[2-chlor-benzimino]-phenyläther $C_{19}H_{14}ONCl = C_6H_5 \cdot N : C(O \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus Natriumphenolat und [2-Chlor-benzoesäure]-phenylimidchlorid in Alkohol + Äther (CHAPMAN, *Soc.* **1927**, 1745, 1747). — Tafeln (aus Alkohol). F: 100°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Lagert sich bei 280—310° in [2-Chlor-benzoyl]-diphenylamin um. Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 270°: CH., *Soc.* **1927**, 1750.

[2-Chlor-benzoesäure]-phenylimidchlorid, N-Phenyl-2-chlor-benzimidchlorid $C_{13}H_9NCl_2 = C_6H_5 \cdot N : CCl \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Behandeln von [2-Chlor-benzoesäure]-anilid mit Phosphorpentachlorid (CHAPMAN, *Soc.* **1927**, 1747). — Gelbe Prismen. F: 59°. Kp_{60}: 235°.

N-Phenyl-[4-chlor-benzimino]-phenyläther $C_{19}H_{14}ONCl = C_6H_5 \cdot N : C(O \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Analog N-Phenyl-[2-chlor-benzimino]-phenyläther (s. o.) (CHAPMAN, *Soc.* **1927**, 1745, 1747). —

Blaßgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 64—65°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Lagert sich beim Erhitzen auf 280—310° in [4-Chlor-benzoyl]-diphenylamin um. Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 270°: CH., *Soc.* **1927**, 1750.

[4-Chlor-benzoesäure]-phenylimidchlorid, N-Phenyl-4-chlor-benzimidchlorid $C_{13}H_9NCl_2$ = $C_6H_5\cdot N:CCl\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Behandeln von [4-Chlor-benzoesäure]-anilid mit Phosphorpentachlorid (CHAPMAN, *Soc.* **1927**, 1747). — Kp_{17}: 219°.

N-Phenyl-[2.4.6-trichlor-benzimino]-phenyläther $C_{19}H_{12}ONCl_3$ = $C_6H_5\cdot N:C(O\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_2Cl_3$. *B.* Aus [2.4.6-Trichlor-benzoesäure]-anilid durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Umsetzung des entstandenen Phenylimidchlorids mit Natriumphenolat in Alkohol + Äther (CHAPMAN, *Soc.* **1927**, 1748). — Prismen (aus Alkohol). F: 94—95°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Lagert sich beim Erhitzen auf 280—310° in [2.4.6-Trichlor-benzoyl]-diphenylamin um. Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 270°: CH., *Soc.* **1927**, 1750.

N-Phenyl-[2-nitro-benzimino]-phenyläther $C_{19}H_{14}O_3N_2$ = $C_6H_5\cdot N:C(O\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus [2-Nitro-benzoesäure]-phenylimidchlorid und Natriumphenolat in Alkohol + Äther (CHAPMAN, *Soc.* **1927**, 1745, 1748). — Blättchen (aus Alkohol). F: 141—142°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Zersetzt sich oberhalb 240°.

N.N'-Diphenyl-2-nitro-benzamidin, [2-Nitro-benzoesäure]-N.N'-diphenyl-amidin $C_{19}H_{15}O_2N_3$ = $C_6H_5\cdot N:C(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus [2-Nitro-benzoesäure]-phenylimidchlorid und Anilin in Petroläther auf dem Wasserbad (SHAH, *J. indian Inst. Sci.* **7**, 214; *C.* **1925** I, 659). — Wurde nicht krystallisiert erhalten. Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

[2-Nitro-benzoesäure]-phenylimidchlorid, N-Phenyl-2-nitro-benzimidchlorid $C_{13}H_9O_2N_2Cl$ = $C_6H_5\cdot N:CCl\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Behandeln von [2-Nitro-benzoesäure]-anilid mit Phosphorpentachlorid (SHAH, *J. indian Inst. Sci.* **7**, 214; *C.* **1925** I, 659; CHAPMAN, *Soc.* **1927**, 1747). — Flüssigkeit. Erstarrt nicht im Kältegemisch (SH.).

N.N'-Diphenyl-3-nitro-benzamidin, [3-Nitro-benzoesäure]-N.N'-diphenyl-amidin $C_{19}H_{15}O_2N_3$ = $C_6H_5\cdot N:C(NH\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Kochen von [3-Nitro-benzoesäure]-phenylimidchlorid mit Anilin und Diäthylanilin in Petroläther (SHAH, *J. indian Inst. Sci.* **7**, 215; *C.* **1925** I, 659). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 151—152°. — Hydrochlorid. Farblose Prismen (aus Eisessig). F: 225—227° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

[3-Nitro-benzoesäure]-phenylimidchlorid, N-Phenyl-3-nitro-benzimidchlorid $C_{13}H_9O_2N_2Cl$ = $C_6H_5\cdot N:CCl\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (E I 203). *B.* Aus [3-Nitro-benzoesäure]-anilid und Phosphorpentachlorid (SHAH, *J. indian Inst. Sci.* **7**, 215; *C.* **1925** I, 660). — Fast farbloses Öl. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

N-Phenyl-[4-nitro-benzimino]-phenyläther $C_{19}H_{14}O_3N_2$ = $C_6H_5\cdot N:C(O\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus [4-Nitro-benzoesäure]-phenylimidchlorid und Natriumphenolat in Alkohol + Äther (CHAPMAN, *Soc.* **1927**, 1748). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 102—102,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Lagert sich bei 280—310° in [4-Nitro-benzoyl]-diphenylamin um. Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 270°: CH., *Soc.* **1927**, 1750.

[4-Nitro-benzoesäure]-phenylimidchlorid, N-Phenyl-4-nitro-benzimidchlorid $C_{13}H_9O_2N_2Cl$ = $C_6H_5\cdot N:CCl\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Behandlung von [4-Nitro-benzoesäure]-anilid mit Phosphorpentachlorid (SHAH, CHAUBAL, *Soc.* **1932**, 651). — Gelbe Tafeln (aus Petroläther). F: 120—121°.

Isothiobenzanilid-S-methyläther, S-Methyl-isothiobenzanilid $C_{14}H_{13}NS$ = $C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot S\cdot CH_3$ (E I 203). *B.* Durch Einw. von 3 Mol Phenylsenföl auf 4 Mol Phenylmagnesiumbromid in Äther, zuletzt in der Wärme, und nachfolgendes Kochen des Reaktionsgemischs mit 5 Mol Dimethylsulfat (GILMAN, KINNEY, *Am. Soc.* **46**, 496).

Isothiobenzanilid-S-äthyläther, S-Äthyl-isothiobenzanilid $C_{15}H_{15}NS$ = $C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Phenylsenföl mit Phenylmagnesiumbromid in Xylol und Kochen des Reaktionsgemisches mit Diäthylsulfat (GILMAN, KINNEY, *Am. Soc.* **46**, 497). — Kp_{16}: 194°. D_4^{28}: 1,084. n_D^{28}: 1,6110. — Wird von heißer konzentrierter Kalilauge nicht verändert. Gibt beim Kochen mit 20%iger Salzsäure Anilin und Thiobenzoesäure-S-äthylester.

Isothiobenzanilid-S-phenyläther, N-Phenyl-benziminophenylthioäther $C_{19}H_{15}NS$ = $C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot S\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von Natriumthiophenolat mit N-Phenyl-benzimidchlorid in Alkohol + Äther unter Stickstoff (CHAPMAN, *Soc.* **1926**, 2298). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 58°. — Gibt beim Erhitzen auf 280—290° sehr geringe Mengen Thiobenzoyl-diphenylamin (CHAPMAN, *Soc.* **1926**, 2296). Beim Erhitzen auf 330—340° im Kohlendioxydstrom entstehen Thiophenol, Diphenylsulfid, Benzonitril und 2-Phenyl-benzthiazol (Syst. Nr. 4199). Gibt bei der Hydrolyse mit 50%iger Schwefelsäure Anilin und Thiobenzoesäure-S-phenylester.

Isothiobenzanilid-S-benzyläther, S-Benzyl-isothiobenzanilid $C_{20}H_{17}NS$ = $C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Umsetzung von Thiobenzanilid mit Benzylchlorid und der

berechneten Menge Natriumäthylat-Lösung in Benzol (RIVIER, SCHALCH, *Helv.* **6**, 608). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 53°. — Hydrochlorid. Hellgelbe Krystalle. F: 131—132° (Zers.).

α-Imino-α'-phenylimino-dibenzylsulfid, Benziminothiobenzanilid $C_{20}H_{16}N_2S = C_6H_5 \cdot N{:}C(C_6H_5) \cdot S \cdot C({:}NH) \cdot C_6H_5$. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Benzol bestimmt. — *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine äther. Lösung von Benzonitril und Thiobenzanilid unter starker Kühlung (ISHIKAWA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 192, 194; *C.* **1927** II, 1268). — Gelb. F: 60°. — Färbt sich an feuchter Luft sofort rot. Wird durch Säuren in Thiobenzamid und Benzanilid gespalten.

Bis-[α-phenylimino-benzyl]-sulfid, α.α'-Bis-phenylimino-dibenzylsulfid, Dibenzoylsulfid-dianil, Benzanilidsulfid $C_{26}H_{20}N_2S = C_6H_5 \cdot N{:}C(C_6H_5) \cdot S \cdot C(C_6H_5){:}N \cdot C_6H_5$ (H 274; E I 203). Zur Konstitution vgl. a. RIVIER, SCHNEIDER, *Helv.* **3**, 119; ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **3**, 148; **7**, 240; *C.* **1925** II, 2206; **1928** I, 1763. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (R., SCH., *Helv.* **3**, 125). — *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von Thiobenzanilid mit Dischwefeldichlorid in Äther unter starker Kühlung (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **3**, 153; *C.* **1925** II, 2206), mit Thionylchlorid oder Sulfurylchlorid in Äther (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **7**, 242; *C.* **1928** I, 1763), mit Benzolsulfochlorid in Äther oder bei der Einw. von Benzolsulfochlorid auf das Natriumsalz des Thiobenzanilids in Benzol (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **7**, 244). Aus N.N'-Diphenyl-benzamidin und Thiobenzoylchlorid in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff (R., SCH., *Helv.* **3**, 132). — F: 211—212° (R., SCH., *Helv.* **3**, 125), 211° (I., Priv.-Mitt.); die Schmelze ist rot (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **7**, 244). Leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Aceton, löslich in Benzol, Propylalkohol und Homologen, Eisessig und Pyridin, schwer löslich in Methanol und Alkohol, unlöslich in Petroläther und Wasser; die Lösungen in Benzol und Chloroform färben sich beim Kochen rot (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **7**, 244). — Gibt bei der Einw. von Wasserstoffperoxyd in Aceton oder von Quecksilberoxyd in Eisessig Benzanilid (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **7**, 245). Reduktion mit Natriumamalgam in Alkohol führt zu Phenylbenzylamin (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **7**, 244). Liefert beim Behandeln mit 1 Mol Chlorwasserstoff in absol. Äther ein Hydrochlorid (s. u.) (RIVIER, SCHNEIDER, *Helv.* **3**, 125); bei der Einw. von überschüssigem Chlorwasserstoff in Alkohol oder Äther entsteht ein Gemisch aus Benzanilid und Thiobenzanilid (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **3**, 149; R., SCH.). Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit orangegelber Farbe; beim Erwärmen erfolgt erst Entfärbung, dann Zersetzung (R., SCH., *Helv.* **3**, 125). Ist sehr beständig gegen heiße konzentrierte Alkalilauge (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **7**, 244).

Hydrochlorid $C_{26}H_{20}N_2S + HCl$. Rot, amorph. Zerfällt an feuchter Luft in die Komponenten (RIVIER, SCHNEIDER, *Helv.* **3**. 125, 126).

Dibenzoylanilin, N-Phenyl-dibenzamid, Dibenzanilid $C_{20}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5)_2$ (H 274; E I 203). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in geschmolzenes Dibenzoylanilin bei 250—270° entstehen Benzoylchlorid und Benzanilid (CHAPMAN, *Soc.* **127**, 2819).

N-Benzoyl-thiobenzanilid $C_{20}H_{15}ONS = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CS \cdot C_6H_5$ (H 274). Zur Konstitution vgl. RIVIER, SCHNEIDER, *Helv.* **3**, 117, 119, 121. — *B.* Durch langsamen Zusatz einer Lösung von Benzoylchlorid in Chloroform zu einer Lösung von Thiobenzanilid in der berechneten Menge alkoh. Kalilauge (vgl. H 274) (R., SCH., *Helv.* **3**, 133). — Rote Prismen (aus Essigester). F: 108—109°. — Wird in äther. Lösung durch 1 Mol Salzsäure in Thiobenzanilid und Benzoylchlorid gespalten; Thiobenzanilid entsteht auch bei der Einw. von konz. Schwefelsäure (R., SCH., *Helv.* **3**, 134).

N-[4-Brom-benzoyl]-thiobenzanilid $C_{20}H_{14}ONBrS = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_4Br) \cdot CS \cdot C_6H_5$ (H 274). Zur Konstitution vgl. RIVIER, SCHNEIDER, *Helv.* **3**, 119.

N-Phenyl-N-benzoyl-[4-brom-thiobenzamid] $C_{20}H_{14}ONBrS = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CS \cdot C_6H_4Br$ (H 274). Zur Konstitution vgl. RIVIER, SCHNEIDER, *Helv.* **3**, 119.

Phenylessigsäure-anilid, Phenacetanilid $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (H 275; E I 203). *B.* Beim Behandeln einer 1%igen wäßrigen Anilin-Lösung mit überschüssigem Phenylessigsäureanhydrid, anfangs unter Erwärmen auf 72° (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* **57**, 1005). — D_4^0: 1,224 (ZIEGLER, DITZEL, *A.* **473**, 201). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *Pr. Cambridge phil. Soc.* **24**, 422; *C.* **1928** II, 1745. Löslich in ca. 30 Tln. Äther (WISLICENUS, ERBE, *A.* **421**, 130). Kryoskopisches Verhalten in Phenol: RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* **1928**, 1776. — Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung: FRANCIS, *Am. Soc.* **48**, 1634. Gibt beim Kochen mit Dischwefeldichlorid in Benzol 4.4'-Bis-phenacetamino-diphenyldisulfid (Syst. Nr. 1853) (NAIK, PATEL, *J. indian chem. Soc.* **1**, 34; *C.* **1925** I, 487). Liefert bei der Einw. von Ameisensäure-äthylester und Natriumäthylat in Äther unter Kühlung die

Natriumverbindung des Formylphenylessigsäure-anilids (S. 271) (W., E., *A.* **421**, 130). Die bei der Umsetzung mit Oxalylchlorid (vgl. E I 203) entstehende Verbindung ist nach STOLLÉ, LUTHER (*B.* **53**, 316) als 3-Phenyl-4.5-dioxo-2-benzyliden-oxazolidin zu formulieren.

Phenylessigsäure-diphenylamid, Phenacetyl-diphenylamin $C_{20}H_{17}ON = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (H 276). *B.* Aus Phenylessigsäure-chlorid und Diphenylamin bei Gegenwart von Pyridin (WISLICENUS, ERBE, *A.* **421**, 157). — F: 73—74°. — Liefert bei der Umsetzung mit Ameisensäure-äthylester und Natrium in Äther oder Kalium in Alkohol + Äther die entsprechenden Alkaliverbindungen der α-Form des Phenyl-formyl-essigsäure-äthylesters und Diphenylamin.

2-Trichlormethyl-benzoesäure-anilid $C_{14}H_{10}ONCl_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CCl_3$. *B.* Aus 2-Trichlormethyl-benzoylchlorid (E II **9**, 321) und Anilin in Benzol (OTT, *B.* **55**, 2124). — Krystalle (aus Benzol). F: 165—170° (Zers.).

p-Toluylsäure-anilid $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (H 276). *B.* Zur Bildung aus p-Toluylsäurechlorid und Anilin in absol. Äther vgl. a. MEYER, *Chem. N.* **124**, 377; *C.* **1922** III, 1336. Beim Behandeln einer 0,5%igen wäßrigen Anilin-Lösung mit überschüssigem p-Toluylsäure-anhydrid, anfangs unter Erwärmen auf 95° (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* **57**, 1005). Beim Erhitzen von Phenylisocyanat mit Toluol in Gegenwart von Zirkonium(IV)-chlorid auf dem Wasserbad (KRISHNAMURTI, *C.* **1929** I, 2156). Aus α-Phenyl-p-tolyl-ketoxim („syn-Phenyl-p-tolyl-ketoxim"; E II **7**, 373) bei kurzem Erwärmen mit Oxalylchlorid in absol. Äther (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* **42**, 608). — Tafeln (aus Alkohol). F: 145° (korr.) (M.), 145—146° (K.).

Thio-p-toluylsäure-anilid $C_{14}H_{13}NS = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (H 276). F: 142° (korr.) (BOGERT, MEYER, *Am. Soc.* **44**, 1569; M., *Chem. N.* **124**, 379; *C.* **1922** III, 1336). 100 cm³ siedender Alkohol lösen ca. 30 g; die Lösung ist rot (M.). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung 2-p-Tolyl-benzthiazol (B., M.; M.).

Hydrozimtsäure-anilid $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (H 277; E I 203). *B.* Durch Hydrierung von Zimtsäureanilid bei Gegenwart von Platinschwarz in Äther (BIGIAVI, MARRI, *G.* **54**, 110). — Nadeln (aus Ligroin), Tafeln (aus Äther). F: 97—99°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Eisessig, schwer in heißem Ligroin. — Beständig gegen alkoh. Kalilauge. Wird durch heiße verdünnte Schwefelsäure verseift. Gibt bei der Einw. von Natrium in siedendem Alkohol Anilin und vielleicht N-[γ-Phenyl-propyl]-anilin.

3-Chlor-hydrozimtsäure-anilid $C_{15}H_{14}ONCl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 3-Chlor-hydrozimtsäure-chlorid und Anilin (KENNER, WITHAM, *Soc.* **119**, 1460). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 86—87°.

α.β-Dibrom-hydrozimtsäure-anilid, Anilid des Zimtsäuredibromids $C_{15}H_{13}ONBr_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_5$ (H 277). *B.* Aus Zimtsäure-anilid und Brom in Chloroform im Tageslicht (STOBBE, *B.* **58**, 2863). — Erweicht bei 150° und schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 190° (Zers.).

Hydrozimtsäure-acetylanilid $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Hydrierung von Zimtsäure-acetylanilid bei Gegenwart von Platinschwarz in Äther (BIGIAVI, MARRI, *G.* **54**, 112). — Krystalle (aus Petroläther). Rhombisch. F: 45°. Schwer löslich in Petroläther, leicht in anderen Lösungsmitteln.

[2.4-Bis-dichlormethyl-benzoesäure]-anilid $C_{15}H_{11}ONCl_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_3(CHCl_2)_2$. *B.* Aus 2.4-Bis-dichlormethyl-benzoylchlorid und Anilin in Benzol (PERKIN, STONE, *Soc.* **127**, 2291). — Nadeln (aus Alkohol). F: 159°.

[2.4-Bis-trichlormethyl-benzoesäure]-anilid $C_{15}H_9ONCl_6 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_3(CCl_3)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (PERKIN, STONE, *Soc.* **127**, 2296). — Prismen (aus Alkohol). F: 202—203° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol.

[2.5-Dimethyl-benzoesäure]-anilid $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)_2$ (H 277). *B.* Aus p-Xylol und Phenylisocyanat in Gegenwart von Zirkonium(IV)-chlorid auf dem Wasserbad (KRISHNAMURTI, *C.* **1929** I, 2156). — F: 143°.

β-Phenyl-buttersäure-diphenylamid $C_{22}H_{21}ON = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Crotonsäure-diphenylamid und Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther (MAXIM, *Bulet. Soc. chim. România* **10**, 97; *C.* **1929** I, 2162). Bei der Einw. von Diphenylamin auf β-Phenyl-butyrylchlorid in Benzol (M.). — F: 76°. Kp_{18}: 267°.

[4-Isopropyl-benzoesäure]-anilidoxim, 4-Isopropyl-benzhydroximsäure-anilid $C_{16}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von Cuminaldoxim mit Nitrosylchlorid in Äther und Umsetzen des entstandenen gelben Öls mit 2 Mol Anilin in absol. Äther (RHEINBOLDT, *A.* **451**, 170). — Nadeln (aus Ligroin). F: 145—146° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Benzol, ziemlich schwer in Ligroin. — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine grüne Färbung.

[2.4.6-Trimethyl-benzoesäure]-anilid, Mesitylen-carbonsäure-(2)-anilid $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_2(CH_3)_3$ (H 278). *B.* Aus Mesitylen und Phenylisocyanat in Gegenwart von Zirkonium(IV)-chlorid auf dem Wasserbad (KRISHNAMURTI, *C.* **1929** I, 2156).

α-Methyl-γ-phenyl-buttersäure-anilid $C_{17}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Prismen (aus Alkohol). F: 140° (KROLLPFEIFFER, SCHÄFER, *B.* **56**, 631).

β-Phenyl-n-valeriansäure-methylanilid $C_{18}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Zimtsäure-methylanilid und Äthylmagnesiumbromid in siedendem Äther (MAXIM, IOANID, *Bulet. Soc. chim. România* **10**, 29; *C.* **1928** II, 754). — Kp_{12}: 206°. — Liefert beim Kochen mit konz. Bromwasserstoffsäure β-Phenyl-n-valeriansäure.

β-Phenyl-n-valeriansäure-äthylanilid $C_{19}H_{23}ON = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MAXIM, IOANID, *Bulet. Soc. chim. România* **10**, 29; *C.* **1928** II, 755). — Viscose Flüssigkeit. Kp_{15}: 214°.

β-Phenyl-n-valeriansäure-diphenylamid $C_{23}H_{23}ON = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MAXIM, IOANID, *Bulet. Soc. chim. România* **10**, 29; *C.* **1928** II, 755). — F: 52—53°. Kp_{18}: 265°.

β-Phenyl-isovaleriansäure-anilid $C_{17}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von β-Phenyl-isovaleriansäure mit Anilin (HOFFMAN, *Am. Soc.* **51**, 2545). — Krystalle (aus 60%igem Methanol). F: 122—123°.

α-Phenyl-isovaleriansäure-anilid $C_{17}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CH_3)_2$ (H 279). F: 132—133° (HOFFMAN, *Am. Soc.* **51**, 2546).

Zimtsäure-anilid $C_{15}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ (H 279; E I 204). F: 152° bis 154° (BIGIAVI, MARRI, *G.* **54**, 110). Schwer löslich in Ligroin und Äther, leichter in Alkohol, Benzol und Eisessig (B., M.). — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in Äther Hydrozimtsäureanilid (B., M.). Liefert mit Brom in Chloroform α.β-Dibrom-hydrozimtsäure-anilid (STOBBE, *B.* **58**, 2863). Wird durch siedende verdünnte Schwefelsäure nicht, durch verd. Alkalilauge leicht verseift (B., *G.* **57**, 160).

2-Chlor-zimtsäure-anilid $C_{15}H_{12}ONCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 2-Chlor-zimtsäure-chlorid und Anilin in Benzol (ROSENMUND, ZETZSCHE, *B.* **56**, 1485). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 176°.

Zimtsäure-methylanilid $C_{16}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Methylanilin und Cinnamoylchlorid in Benzol (MAXIM, IOANID, *Bulet. Soc. chim. România* **10**, 29; *C.* **1928** II, 754). — F: 70°. Kp_{15}: 231°. — Gibt mit Methylmagnesiumjodid in Äther Benzylidenaceton und Methylanilin; bei der Umsetzung mit Äthylmagnesiumbromid in Äther erhält man β-Phenyl-n-valeriansäure-methylanilid (M., I., *Bulet. Soc. chim. România* **10**, 29). Die Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid in Äther und Zerlegung des Reaktionsprodukts mit 20%iger Schwefelsäure ergibt β.β-Diphenyl-propionsäure-methylanilid (M., I., *Bulet. Soc. chim. România* **10**, 29); behandelt man das primäre Reaktionsprodukt mit Acetylchlorid, so bildet sich α-Benzhydryl-acetessigsäure-methylanilid (S. 274) (M., I., *Bulet. Soc. chim. România* **10**, 116; *C.* **1929** I, 2162; vgl. NENITZESCU, *Bulet. Soc. chim. România* **12**, 48; *C.* **1930** II, 3014).

Zimtsäure-äthylanilid $C_{17}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ (H 279). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MAXIM, IOANID, *Bulet. Soc. chim. România* **10**, 29; *C.* **1928** II, 754). — F: 46° [1]). Kp_{15}: 234°. — Reagiert mit Organomagnesiumverbindungen analog Zimtsäure-methylanilid (M., I., *Bulet. Soc. chim. România* **10**, 29, 116; *C.* **1928** II, 755; **1929** I, 2162; vgl. NENITZESCU, *Bulet. Soc. chim. România* **12**, 48; *C.* **1930** II, 3014).

Zimtsäure-diphenylamid, Cinnamoyl-diphenylamin $C_{21}H_{17}ON = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ (H 279; E I 204). *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (MAXIM, IOANID, *Bulet. Soc. chim. România* **10**, 29; *C.* **1928** II, 754). — Krystalle (aus Alkohol oder Äther). F: 156°. — Reagiert mit Äthyl- und Phenylmagnesiumbromid analog Zimtsäure-methylanilid (M., I., *Bulet. Soc. chim. România* **10**, 29, 116; *C.* **1928** II, 754; **1929** I, 2162; vgl. NENITZESCU, *Bulet. Soc. chim. România* **12**, 48; *C.* **1930** II, 3014).

Zimtsäure-acetylanilid $C_{17}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von Zimtaldoxim-N-phenyläther (S. 116) mit Acetanhydrid (BIGIAVI, MARRI, *G.* **54**, 109). — Nadeln (aus Benzol). F: 138—139°. Schwer löslich in Benzol.

Zimtsäure-phenylimidchlorid $C_{15}H_{12}NCl = C_6H_5 \cdot N:CCl \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf Zimtsäureanilid in Toluol auf dem Wasserbad (STEPHEN, *Soc.* **117**, 1530; vgl. SONN, MÜLLER, *B.* **52** [1919], 1930). — Nadeln (aus Toluol). F: 30° (ST.).

β-Phenyl-vinylessigsäure-anilid $C_{16}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5):CH_2$. Tafeln. F: 127° (JOHNSON, KON, *Soc.* **1926**, 2752).

Hydrinden-carbonsäure-(5)-anilid $C_{16}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_3{<}^{CH_2}_{CH_2}{>}CH_2$. *B.* Aus dem Oxim des 5-Benzoyl-hydrindens (E II 7, 438) bei der Beckmannschen Umlagerung (BORSCHE, POMMER, *B.* **54**, 110). — Nadeln (aus Alkohol). F: 126°. — Gibt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure Hydrinden-carbonsäure-(5) und Anilin.

[1]) Vgl. den abweichenden Schmelzpunkt im Hauptwerk.

γ-**Benzyl-vinylessigsäure-anilid** $C_{17}H_{17}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH{:}CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus γ-Benzyl-vinylessigsäure-chlorid und Anilin (STAUDINGER, SCHNEIDER, *B.* **56**, 709) in Gegenwart von Natronlauge (v. AUWERS, MÜLLER, *A.* **434**, 174 Anm. 3; v. AU., Priv.-Mitt.). — Blättchen (aus Benzin). F: 83—85° (v. AU., M.), 80—82° (ST., SCH.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, mäßig in Benzin (v. AU., M.).

γ-**Benzyl-crotonsäure-anilid** $C_{17}H_{17}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH{:}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Krystalle. F: 115° (STAUDINGER, SCHNEIDER, *B.* **56**, 709).

Anilid der höherschmelzenden β-Äthyl-zimtsäure $C_{17}H_{17}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH{:}C(C_2H_5)\cdot C_6H_5$ (E I 205). *B.* Beim Behandeln einer eiskalten Lösung von höherschmelzender β-Äthyl-zimtsäure und Anilin in Pyridin mit Thionylchlorid (JOHNSON, KON, *Soc.* **1926**, 2754).— F: 86°.

2-Phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1)-anilid $C_{17}H_{17}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5){:}CH\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1) durch Umsetzung mit Phosphorpentachlorid und mit Anilin in Äther oder durch Behandeln mit Anilin und Thionylchlorid in Pyridin (JOHNSON, KON, *Soc.* **1926**, 1754). — Tafeln (aus Äther und Petroläther). F: 127°.

2-Phenyl-penten-(2)-carbonsäure-(1)-anilid, β-Propyliden-hydrozimtsäure-anilid $C_{18}H_{19}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C({:}CH\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Phenyl-penten-(2)-carbonsäure-(1) (E II 9, 416) und aus höherschmelzender β-Propyl-zimtsäure (E II 9, 417) durch aufeinanderfolgende Einw. von Phosphorpentachlorid in siedendem Äther und von Anilin (JOHNSON, KON, *Soc.* **1926**, 2755). Durch Einw. von Thionylchlorid auf eine Lösung von 2-Phenyl-penten-(2)-carbonsäure-(1) und Anilin in Pyridin (J., K.). Eine weitere Bildung s. im folgenden Artikel. — F: 108°. — Gibt bei der Hydrolyse ein Gemisch von 2-Phenyl-penten-(2)-carbonsäure-(1) und höherschmelzender β-Propyl-zimtsäure.

2-Phenyl-penten-(1)-carbonsäure-(1)-anilid(?), β-Propyl-zimtsäure-anilid(?) $C_{18}H_{19}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH{:}C(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_5$(?). *B.* Neben geringen Mengen 2-Phenyl-penten-(2)-carbonsäure-(1)-anilid bei der Einw. von Thionylchlorid auf eine Lösung von höherschmelzender β-Propyl-zimtsäure und Anilin in Pyridin (JOHNSON, KON, *Soc.* **1926**, 2755). — F: 114°. — Gibt bei der Hydrolyse ein Gemisch von β-Propyl-zimtsäure und 2-Phenyl-penten-(2)-carbonsäure-(1).

β-**Isopropyl-zimtsäure-anilid(?)** $C_{18}H_{19}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH{:}C(C_6H_5)\cdot CH(CH_3)_2$(?). *B.* Neben überwiegenden Mengen 3-Methyl-2-phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1)-anilid(?) beim Behandeln von β-Isopropyl-zimtsäure mit Anilin und Thionylchlorid in Pyridin sowie bei aufeinanderfolgender Umsetzung von β-Isopropyl-zimtsäure mit Phosphorpentachlorid und Anilin in Äther (JOHNSON, KON, *Soc.* **1926**, 2757). — F: 99°.

3-Methyl-2-phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1)-anilid (?), γ.γ-Dimethyl-β-phenyl-vinylessigsäure-anilid(?) $C_{18}H_{19}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5){:}C(CH_3)_2$(?). *B.* s. im vorangehenden Artikel. Wird bei entsprechender Behandlung von 3-Methyl-2-phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1) als einziges Reaktionsprodukt erhalten (JOHNSON, KON, *Soc.* **1926**, 2757). — F: 121°.

2-Phenyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-anilid $C_{18}H_{19}ON =$

$$C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH\begin{matrix}\diagup CH(C_6H_5)\cdot CH_2\\ \diagdown CH_2 \text{———} CH_2\end{matrix}$$

B. Aus 2-Phenyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) über das Chlorid (BAKER, LEEDS, *Soc.* **1948**, 977). — Prismen. F: 90—91°.

Die von v. BRAUN, KÜHN (*B.* **60**, 2561) als 2-Phenyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-anilid formulierte Verbindung (F: 93—95°) wird von BAKER, LEEDS (*Soc.* **1948**, 976) als unreines 3-Phenyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-anilid angesehen.

Phenylpropiolsäure-anilid $C_{15}H_{11}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C{:}C\cdot C_6H_5$ (H 280). *B.* Durch Einw. von Phenylisocyanat auf Phenylacetylenmagnesiumbromid in Äther (JOHNSON, MCEWEN, *Am. Soc.* **48**, 474). Bei gelindem Erwärmen von Phenylpropiolsäureazid mit Anilin für sich ohne Lösungsmittel oder in trockenem Äther (CURTIUS, KENNGOTT, *J. pr.* [2] **112**, 317, 327). — F: 126—127° (J., McE.), 126° (C., K.).

Inden-carbonsäure-(1 oder 3)-anilid $C_{16}H_{13}ON$, Formel I oder II. *B.* Beim Erhitzen von Inden-carbonsäure-(1) oder -(3)-äthylester (E II 9, 439) mit Anilin auf 170° (WISLICENUS, HENTRICH, *A.* **436**, 27). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 158°.

I. $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH_2 \diagdown\\ \diagdown C \diagup\end{matrix}CH$, C: $CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ II. $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH \diagdown\\ \diagdown CH \diagup\end{matrix}CH$, CH: $CO\cdot NH\cdot C_6H_5$

α-**Naphthoesäure-anilid,** α-**Naphthanilid** $C_{17}H_{13}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_{10}H_7$ (H 280; E I 205). F: 162—163° (GIBSON, Mitarb., *Soc.* **1926**, 2259 Anm.).

β-**Naphthoesäure-anilid,** β-**Naphthanilid** $C_{17}H_{13}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_{10}H_7$ (H 280; E I 205). F: 171° (GIBSON, Mitarb., *Soc.* **1926**, 2257 Anm.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

α-Naphthylessigsäure-anilid $C_{18}H_{15}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus α-Naphthylmethylmagnesiumchlorid und Phenylisocyanat in Äther (GILMAN, KIRBY, *Am. Soc.* **51**, 3477). Man erhitzt α-Naphthylessigsäure mit Thionylchlorid in Benzol und behandelt das Reaktionsprodukt mit Anilin (G., K.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 155°.

2-Methyl-naphthoesäure-(1)-anilid $C_{18}H_{15}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot CH_3$. Krystalle (aus Methanol). F: 167—168° (MAYER, SIEGLITZ, *B.* **55**, 1851).

4-Methyl-naphthoesäure-(1)-anilid $C_{18}H_{15}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot CH_3$. Nadeln (aus Benzol). F: 179° (MAYER, SIEGLITZ, *B.* **55**, 1839).

6-Phenyl-hexatrien-(1.3.5)-carbonsäure-(1)-anilid, 7-Phenyl-heptatrien-(2.4.6)-säure-(1)-anilid $C_{19}H_{17}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Chlorid (E II 9, 459) und Anilin in Benzol (VORLÄNDER, DAEHN, *B.* **62**, 547). — Mattgelbe Prismen (aus Alkohol). Dimorph. F: 213° (korr.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rotbraune Färbung.

Diphenylessigsäure-anilid, Diphenylacetanilid $C_{20}H_{17}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)_2$ (H 280; E I 205). *B.* Beim Erhitzen von Diphenylketen-anil mit konz. Salzsäure (STAUDINGER, MEYER, *B.* **53**, 76). Beim Behandeln von α-Diphenylacetyl-phenylhydrazin mit Natriumnitrit und wäßrig-alkoholischer Salzsäure in der Kälte (VAN ALPHEN, *R.* **43**, 831). — Monoklin (HEY, *Z. Kr.* **63**, 500). F: 182° (korr.) (VAN A.).

Diphenylthioessigsäure-anilid $C_{20}H_{17}NS = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von polymerem Diphenylthioketen (E II 7, 114) mit Anilin im Rohr auf 220—240°, neben anderen Produkten (STAUDINGER, RATHSAM, KJELSBERG, *Helv.* **3**, 861). Aus Diphenylmethylnatrium und Phenylsenföl in Äther (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **464**, 19; B., HERVEY, *B.* **62**, 915). — Blaßgelbe Krystalle (aus Alkohol), Säulen (aus Propylalkohol oder Eisessig). F: 187° (unkorr.) (B., H.), 186° (SCH., B.), 182° (ST., R., K.). Schwer löslich in Äther (SCH., B.).

Diphenylessigsäure-[N.N'-diphenyl-amidin] $C_{26}H_{22}N_2 = C_6H_5\cdot N:C(NH\cdot C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von polymerem Diphenylthioketen (E II 7, 114) mit überschüssigem Anilin im Rohr auf 220—240° (STAUDINGER, RATHSAM, KJELSBERG, *Helv.* **3**, 861). Beim Erwärmen von Diphenylketen-anil mit Anilin (ST., HAUSER, *Helv.* **4**, 891). — F: 114° (ST., H.).

Diphenylchloressigsäure-phenylimidchlorid $C_{20}H_{15}NCl_2 = C_6H_5\cdot N:CCl\cdot CCl(C_6H_5)_2$. Einw. von Zink: STAUDINGER, MEYER, *B.* **53**, 75.

β.β-Diphenyl-propionsäure-methylanilid $C_{22}H_{21}ON = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Zimtsäure-methylanilid und Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther (MAXIM, IOANID, *Bulet. Soc. chim. România* **10**, 29; *C.* **1928** II, 755). — Viscose Flüssigkeit. Kp_{13}: 261°. — Liefert beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure β.β-Diphenyl-propionsäure (M., I., *Bulet. Soc. chim. România* **10**, 29, 116; *C.* **1928** II, 755; **1929** I, 2162).

β.β-Diphenyl-propionsäure-äthylanilid $C_{23}H_{23}ON = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)_2$ (H 281). *B.* Aus Zimtsäure-äthylanilid und Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther (MAXIM, IOANID, *Bulet. Soc. chim. România* **10**, 29; *C.* **1928** II, 755). — Viscose Flüssigkeit. Kp_{25}: 278°.

β.β-Diphenyl-propionsäure-diphenylamid $C_{27}H_{23}ON = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Zimtsäure-diphenylamid und Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther (MAXIM, IOANID, *Bulet. Soc. chim. România* **10**, 29; *C.* **1928** II, 755). — Krystalle (aus Alkohol oder Äther). F: 130°.

Dibenzylessigsäure-anilid $C_{22}H_{21}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Dibenzylketen und Anilin in Petroläther (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* **6**, 298). Aus Dibenzylessigsäurechlorid und Anilin in Benzol (MAXIM, *Bl.* [4] **39**, 1027). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 155° (M.), 152° (ST., Mitarb.). — Zersetzt sich am Sonnenlicht (M.).

α.α-Diphenyl-n-valeriansäure-anilid, Propyl-diphenyl-essigsäure-anilid $C_{23}H_{23}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Propyl-diphenyl-essigsäure-chlorid und Anilin in Äther (DANILOW, Ж. **52**, 398; *C.* **1923** III, 1017). — Nicht rein erhalten. Nadeln (aus Alkohol). F: 112°.

α.α-Diphenyl-thioisovaleriansäure-anilid $C_{23}H_{23}NS = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Behandlung einer konzentrierten ätherischen Lösung von α.α-Dimethyl-β.β-diphenyläthylen (E II 5, 559) mit Kalium-Natrium-Legierung und Umsetzung der erhaltenen Kaliumverbindung $(C_6H_5)_2CK\cdot CH(CH_3)_2$ mit Phenylsenföl (ZIEGLER, COLONIUS, SCHÄFER, *A.* **473**, 43, 53). — Gelbe Krystalle (aus Propylalkohol). F: 144—145°.

β-Diphenylmethylen-thiobuttersäure-anilid $C_{23}H_{21}NS = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot CH_2\cdot C(CH_3):C(C_6H_5)_2$. Zur Konstitution vgl. ZIEGLER, COLONIUS, SCHÄFER, *A.* **473**, 44. — *B.* Aus α.α-Dimethyl-β.β-diphenyl-äthylen (E II 5, 559) durch Einw. von Lithium in Äther und nachfolgende Umsetzung mit Phenylsenföl (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 48) oder durch Behandlung einer sehr verdünnten ätherischen Lösung mit Kalium-Natrium-Legierung und Umsetzung der

erhaltenen Kaliumverbindung $(C_6H_5)_2C:C(CH_3)\cdot CH_2K$ mit Phenylsenföl (Z., C., SCH., *A.* **473**, 44, 54). — Gelbliche Stäbchen und Nadeln (aus Propylalkohol). F: 161° (SCHL., B.; Z., C., SCH.).

2.3-Diphenyl-cyclobutan-carbonsäure-(1)-anilid(?), Distyrinsäure-anilid $C_{23}H_{21}ON$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH<\frac{CH(C_6H_5)}{CH_2}>CH\cdot C_6H_5$(?). *B.* Aus dem Chlorid (E II **9**, 491) und Anilin in Benzol (STOERMER, BECKER, *B.* **56**, 1446). — Stäbchen (aus Alkohol). F: 198°.

2.4-Diphenyl-cyclobutan-carbonsäure-(1)-anilid(?), Distyransäure-anilid $C_{23}H_{21}ON$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH<\frac{CH(C_6H_5)}{CH(C_6H_5)}>CH_2$(?). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (STOERMER, BECKER, *B.* **56**, 1445). — Nadeln (aus Alkohol). F: 194°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Benzol und Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Äther.

2-Benzhydryl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-anilid $C_{25}H_{25}ON$ =
$C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2$
$(C_6H_5)_2CH\cdot CH$ —— CH_2. *B.* Aus 2-Benzhydryl-cyclopentan-carbonsäure-(1) (E II **9**, 492) über das Chlorid (STAUDINGER, RHEINER, *Helv.* **7**, 16; SMITH, Mitarb., *Am. Soc.* **61** [1939], 11). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 139° (ST., RH.), 142—143° (SM., Mitarb.).

Triphenylessigsäure-anilid $C_{26}H_{21}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(C_6H_5)_3$ (H 281; E I 206). *B.* Aus Triphenylmethylnatrium und Phenylisocyanat in Äther (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **464**, 16). — Tafeln (aus Eisessig). F: 170°.

Triphenylthioessigsäure-anilid $C_{26}H_{21}NS = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot C(C_6H_5)_3$. *B.* Aus Triphenylmethylnatrium und Phenylsenföl in Äther (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **464**, 16). — Gelbe Nadeln (aus Propylalkohol). F: 157°. Löslich in Äther.

Triphenylmethan-carbonsäure-(2)-anilid, 2-Benzhydryl-benzoesäure-anilid $C_{26}H_{21}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Aus 2-Benzhydryl-benzoylchlorid und Anilin in Äther (JONES, ROOT, *Am. Soc.* 48, 192). — Nadeln. F: 152—153°.

1.2.4-Triphenyl-1.4-dihydro-thionaphthoesäure-(1)-anilid $C_{35}H_{27}NS$, Formel I. *B.* Durch Einw. von Phenylsenföl auf 1-Natrium-1.2.4-triphenyl-1.4-dihydro-naphthalin (Syst. 2357) (BLUM, *B.* **62**, 886). — Gelbe Stäbchen (aus Schwefelkohlenstoff). F: 243—244°. Unlöslich in Benzin, leicht löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton, Benzol, Dioxan und Essigester. — Wird durch Alkohol oder Eisessig zersetzt.

I. [Formel: C_6H_5, $CS\cdot NH\cdot C_6H_5$, $C\cdot C_6H_5$, CH, CH, C_6H_5] II. [Formel: $CS\cdot NH\cdot C_6H_5$, C_6H_5, C_6H_5, C_6H_5]

2.3.4-Triphenyl-thionaphthoesäure-(1)-anilid $C_{35}H_{25}NS$, Formel II. *B.* Durch Einw. von Lithium auf Tolan in Äther und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Phenylsenföl und mit Wasser (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 79). — Gelbliche Prismen (aus Essigester). F: 280° bis 281°. [OTT]

Kupplungsprodukte aus Anilin und acyclischen sowie isocyclischen Polycarbonsäuren.

Oxalsäure-monoanilid, Phenyloxamidsäure, Oxanilsäure $C_8H_7O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2H$ (H 281; E I 206). Löslichkeit in Wasser bei 25°: 0,0499 Mol/l (DRUCKER, *M.* **53/54**, 63). Löslichkeit in Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und wäßr. Pikrinsäure-Lösung verschiedener Konzentration und elektrische Leitfähigkeit dieser Lösungen: D., *M.* **53/54**, 63. p_H einiger Lösungen von Oxanilsäure in verd. Mineralsäuren: D., *M.* 53/54, 66. — Relative Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung: FRANCIS, *Am. Soc.* 48, 1634.

Oxalsäure-äthylester-anilid, Oxanilsäure-äthylester $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 282; E I 206). F: 65—66° (BEHREND, HÄRTEL, *A.* **422**, 100).

Oxalsäure-phenylester-anilid, Oxanilsäure-phenylester $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Oxalsäure-phenylester-chlorid und Anilin in Äther (STOLLÉ, KNEBEL, *B.* **54**, 1215). Beim Behandeln von Oxanilsäure-chlorid mit Phenol in warmem Benzol (ST., K.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 137°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

Oxalsäure-m-tolylester-anilid, Oxanilsäure-m-tolylester $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Oxalsäure-m-tolylester-chlorid und Anilin (STOLLÉ, KNEBEL, *B.* **54**, 1216). — Krystalle (aus Alkohol). F: 94°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

Oxalsäure-p-tolylester-anilid, Oxanilsäure-p-tolylester $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (STOLLÉ, KNEBEL, *B.* **54**, 1216). — Nadeln (aus Alkohol). F: 132°.

Oxalsäure-[3.5-dimethyl-phenylester]-anilid, Oxanilsäure-[3.5-dimethyl-phenylester] $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (STOLLÉ, KNEBEL, *B.* 54, 1217). — Blättchen (aus Alkohol). F: 113°.

Oxalsäure-[4-chlor-3.5-dimethyl-phenylester]-anilid, Oxanilsäure-[4-chlor-3.5-dimethyl-phenylester] $C_{16}H_{14}O_3NCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Cl(CH_3)_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (STOLLÉ, KNEBEL, *B.* 54, 1219). — Spieße (aus Alkohol). F: 160°.

Oxalsäure-[2.5-dimethyl-phenylester]-anilid, Oxanilsäure-[2.5-dimethyl-phenylester] $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (STOLLÉ, KNEBEL, *B.* 54, 1220). — Blättchen (aus Alkohol). F: 120°.

Oxalsäure-chlorid-anilid, Oxanilsäure-chlorid $C_8H_6O_2NCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot COCl$ (H 283; E I 206). *B.* Durch Eintragen von Anilinhydrochlorid in 4 Tle. Oxalylchlorid unter Rühren (I. G. Farbenind., D.R.P. 463140; *C.* **1928** II, 1615; *Frdl.* **16**, 362).

Oxalsäure-amid-anilid, Phenyloxamid $C_8H_8O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$ (H 283; E I 207). *B.* Durch Einw. von 4 Mol Wasserstoffperoxyd auf Thiooxanilsäurenitril (REISSERT, BRÜGGEMANN, *B.* 57, 981). — F: 226° (FORSTER, SAVILLE, *Soc.* **121**, 825, 826), 225° (GUPTA, THORPE, *Soc.* **121**, 1901). Leicht sublimierbar (G., TH.).

Oxalsäure-methylamid-anilid, N-Methyl-N'-phenyl-oxamid $C_9H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ (H 284). F: 187° (FORSTER, SAVILLE, *Soc.* **121**, 826).

Oxalsäure-dianilid, N.N'-Diphenyl-oxamid, Oxanilid $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 284; E I 207). Darstellung durch Erhitzen von Anilin mit Oxalsäure (vgl. H 284): MACALLUM, *J. Soc. chem. Ind.* **42**, 469 T; *C.* **1924** I, 1024. — F: 247—248° (M.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum des Dampfes: PURVIS, *Pr. Cambridge phil. Soc.* **24**, 421; *C.* **1928** II, 1745. — Verwendung als Weichmacher: TH. H. DURRANS, Solvents, 4. Aufl. [London 1938], S. 211; vgl. a. H. GNAMM, Die Lösungsmittel und Weichmachungsmittel, 6. Aufl. [Stuttgart 1946], S. 434.

N-Phenyl-N'-carbäthoxy-oxamid $C_{11}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Neben anderen Produkten bei $^1/_2$-stdg. Erwärmen von Oxalyldiurethan (E II **3**, 23) mit überschüssigem Anilin auf 100° (BASTERFIELD, WOODS, WHELEN, *Am. Soc.* **49**, 2946). — Krystalle (aus Alkohol). F: 136—137°. — Gibt mit wäßr. Ammoniak bei Zimmertemperatur Phenyloxamid.

Oxalsäure-anilid-nitril, Oxanilsäure-nitril, Cyanformanilid $C_8H_6ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CN$ (H 285). *B.* Beim Behandeln von Isonitrosoacetanilid mit Thionylchlorid, zuletzt auf dem Wasserbad (KARRER, DIECHMANN, HAEBLER, *Helv.* **7**, 1036).

Oxalsäure-anilid-hydroxylamid, Oxanilsäure-hydroxylamid, Oxanilhydroxamsäure $C_8H_8O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bzw. desmotrope Formen (H 286). *B.* Beim Behandeln einer kalten äther. Lösung von α-Phenyloxyglyoxim (E II **10**, 458) mit Phosphorpentachlorid (GASTALDI, LONGIAVE, SIRCANA, *G.* **56**, 555). — Gibt bei der Einw. von Bromwasser 4-Brom-oxanilsäure (DE PAOLINI, *G.* **56**, 758).

Oxalsäure-anilid-chloridoxim, Oxanilhydroximsäurechlorid $C_8H_7O_2N_2Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CCl{:}N \cdot OH$ (H 287). *B.* Beim Einleiten der berechneten Menge Chlor in eine Lösung von Isonitrosoacetanilid (S. 265) in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (KARRER, DIECHMANN, HAEBLER, *Helv.* **7**, 1038). — Blättchen (aus Benzol). F: 172—173°.

Oxalsäure-bis-anilidoxim, Oxanilid-dioxim, Dianilinoglyoxim $C_{14}H_{14}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C({:}N \cdot OH) \cdot C({:}N \cdot OH) \cdot NH \cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Formen (H 288; E I 207). *B.* Beim Behandeln einer wäßr. Lösung von Dibromglyoxim (E II **2**, 513) mit Anilin (PONZIO, DE PAOLINI, *G.* **56**, 253).

α-Thiooxalsäure-α'-äthylester-α-anilid, Thiooxanilsäure-äthylester $C_{10}H_{11}O_2NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 288). *B.* Beim Lösen von Thiooxanilsäure-iminoäthyläther-hydrochlorid (s. u.) in Alkohol und Fällen mit Wasser (REISSERT, BRÜGGEMANN, *B.* **57**, 984). — Krystalle. F: 38—40°.

Thiooxanilsäure-iminoäthyläther $C_{10}H_{12}ON_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot C({:}NH) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Thiooxanilsäure-nitril und 1 Mol absol. Alkohol in Äther unter Kühlung; man erhält die freie Base durch Lösen in Natronlauge und Einleiten von Kohlendioxyd (REISSERT, BRÜGGEMANN, *B.* **57**, 984). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol durch Wasser gefällt). F: 73°. — Hydrochlorid $C_{10}H_{12}ON_2S + HCl$. Schmutziggelbe Nadeln. F: 166°.

Thiooxalsäure-anilid-nitril, Thiooxanilsäure-nitril $C_8H_6N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot CN$ (H 289). *B.* Beim Schütteln von Phenylsenföl mit Kaliumcyanid oder Calciumcyanid in wäßr. Alkohol (REISSERT, BRÜGGEMANN, *B.* **57**, 982; KALLE & Co., D.R.P. 410471; *C.* **1925** I, 2187; *Frdl.* **15**, 230). — Gibt beim Behandeln mit Wasserstoffperoxyd Phenyloxamid (R., BR., *B.* **57**, 981). Liefert beim Eintragen in gelbe Schwefelammonium-Lösung N-Phenyl-dithiooxamid (R., BR., *B.* **57**, 983). Gibt mit Benzoylchlorid in Sodalösung N-Benzoyl-thiooxanilsäure-nitril, in Natronlauge auch N-Benzoyl-thiooxanilsäure-amid (R., BR.). Liefert mit Anilin in siedendem Benzol Hydrocyancarbodiphenylimid (S. 166) (R., BR.).

Dithiooxalsäure-amid-anilid, N-Phenyl-dithiooxamid $C_8H_8N_2S_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot CS\cdot NH_2$ (H 289). *B.* Beim Eintragen von Thiooxanilsäure-nitril in gelbe Schwefelammonium-Lösung bei Zimmertemperatur (REISSERT, BRÜGGEMANN, *B.* 57, 983).

Dithiooxalsäure-dianilid, Dithiooxanilid $C_{14}H_{12}N_2S_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$ (H 289). *B.* Beim Einleiten von Acetylen in eine Lösung von 1 Tl. Schwefel in 2 Tln. Anilin bei 150° (CONSONNO, CRUTO, *G.* 51 I, 181). Das Dinatriumsalz entsteht neben anderen Produkten beim Behandeln von 4-Phenyl-benzophenon-natrium oder 4-Phenyl-benzophenon-dinatrium (E II 7, 479) mit Phenylsenföl in Äther (SCHLENK, BERGMANN, *A.* 464, 26). — Unlöslich in Mineralsäuren (C., C.). — $Na_2C_{14}H_{10}N_2S_2$. Rötlichorange. Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Oxalsäure (SCH., B.).

Oxalsäure-mono-methylanilid, Methyl-phenyl-oxamidsäure, N-Methyl-oxanilsäure $C_9H_9O_3N = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CO_2H$ (H 290). Lösungsmittelfreie Krystalle (aus Benzol). F: 129—130° (Zers.) (USHERWOOD, WHITELEY, *Soc.* 123, 1081). — Gibt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt Methylanilin.

Oxalsäure-amid-methylanilid, N-Methyl-N-phenyl-oxamid $C_9H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, entsteht neben anderen Produkten beim Kochen von 1-Methyl-2.3.5.6-tetraoxo-piperazin mit überschüssigem Anilin (FORSTER, SAVILLE, *Soc.* 121, 817, 825). — Blaßgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 174°.

Oxalsäure-bis-methylanilid, N.N'-Dimethyl-oxanilid $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$ (H 290; E I 207). Gibt beim Behandeln mit 4 Mol Methylmagnesiumjodid in Äther unter Kühlung Brenztraubensäure-methylanilid (ADAMS, BRAMLET, TENDICK, *Am. Soc.* 42, 2374; 44, 873). Reagiert analog mit Äthylmagnesiumbromid, Phenylmagnesiumbromid und p-Tolylmagnesiumbromid.

N-Methyl-thiooxanilsäure-nitril $C_9H_8N_2S = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CS\cdot CN$. *B.* Aus Thiooxanilsäure-nitril und Dimethylsulfat in 20%iger Natronlauge (REISSERT, BRÜGGEMANN, *B.* 57, 983). — Orangefarbenes dickflüssiges Öl. Kp_{23}: 160°. — Gibt bei der alkal. Verseifung Methylanilin.

N-Benzoyl-thiooxanilsäure-amid $C_{15}H_{12}O_2N_2S = C_6H_5\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CS\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Neben N-Benzoyl-thiooxanilsäure-nitril beim Behandeln von Thiooxanilsäure-nitril mit Benzoylchlorid und Natronlauge (REISSERT, BRÜGGEMANN, *B.* 57, 983). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung von N-Benzoyl-thiooxanilsäure-nitril (R., BR.). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 218°. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Löslich in Natronlauge.

N-Benzoyl-thiooxanilsäure-nitril $C_{15}H_{10}ON_2S = C_6H_5\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CS\cdot CN$. *B.* Aus Thiooxanilsäure-nitril und Benzoylchlorid in Sodalösung (REISSERT, BRÜGGEMANN, *B.* 57, 983). — Violettrote Nadeln (aus Alkohol). F: 103°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol und Ligroin. — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung entsteht N-Benzoyl-thiooxanilsäure-amid. Gibt beim Behandeln mit starken Alkalien Benzanilid.

Oxalsäure-bis-phenylimidchlorid $C_{14}H_{10}N_2Cl_2 = C_6H_5\cdot N:CCl\cdot CCl:N\cdot C_6H_5$ (H 291). Liefert mit Natriumazid in siedendem Alkohol 1.1'-Diphenyl-ditetrazolyl-(5.5') (Syst. Nr. 4187) (STOLLÉ, *B.* 55, 1296). Geht bei längerem Aufbewahren mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff, beim Kochen mit Aluminiumchlorid in Benzol und beim Kochen in hochsiedenden Lösungsmitteln in braune amorphe Produkte über (STAUDINGER, GOLDSTEIN, SCHLENKER, *Helv.* 4, 345, 357, 358). Die Umsetzungen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, Phenolen und Phenoläthern in Gegenwart von Aluminiumchlorid führen nur teilweise zu definierten Produkten; man erhält z. B. bei der Umsetzung mit Anisol etwas Anisil (ST., G., SCH., *Helv.* 4, 358), bei der Umsetzung mit Naphthalin Spuren von Acenaphthenchinon (ST., G., SCH., *Helv.* 4, 349), bei der Umsetzung mit β-Naphthol 4.5-Benzo-cumarandion (Syst. Nr. 2482) (ST., G., SCH., *Helv.* 4, 354), bei der Umsetzung mit Methyl-β-naphthyl-äther 3-Methoxy-acenaphthenchinon (bzw. bei längerer Einw. einen tiefroten basischen Farbstoff) (ST., G., SCH., *Helv.* 4, 351); die Umsetzung mit 2.7-Dimethoxy-naphthalin ergibt je nach den Versuchsbedingungen 3.8-Dimethoxy-acenaphthenchinon oder geringe Mengen 5'-Methoxy-[benzo-1'.2':4.5-cumarandion] und einen roten basischen Farbstoff (ST., G., SCH., *Helv.* 4, 355) oder etwa gleiche Mengen 3.8-Dimethoxy-acenaphthenchinon und 5'-Methoxy-[benzo-1'.2':4.5-cumarandion] (LESSER, GAD, *B.* 60, 245).

Oxalsäure-amid-[N.N'-diphenyl-amidin] $C_{14}H_{13}ON_3 = C_6H_5\cdot N:C(NH\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$ (H 292). *B.* Durch Umsetzung von Dibromcyanacetamid mit Anilin in absol. Alkohol bei Zimmertemperatur (GUPTA, THORPE, *Soc.* 121, 1901).

Oxalsäure-nitril-[N.N'-diphenyl-amidin], N.N'-Diphenyl-cyanformamidin, Hydrocyancarbodiphenylimid $C_{14}H_{11}N_3 = C_6H_5\cdot N:C(NH\cdot C_6H_5)\cdot CN$ (H 292; E I 208). *B.* Beim Kochen von Thiooxanilsäure-nitril mit Anilin in Benzol (REISSERT, BRÜGGEMANN, *B.* 57, 984). — Zur technischen Darstellung durch Behandlung von N.N'-Diphenyl-thioharnstoff mit Bleiweiß und Kaliumcyanid (H 292) vgl. H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 309. Über eine Verunreinigung des technischen Produkts

vgl. CALLOW, HOPE, *Soc.* **1929**, 1195 Anm. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in wäßr. Alkohol + Essigester Anilin, wenig Ammoniak und andere Produkte (RUPE, GISIGER, *Helv.* 8, 345).

Thiooxalsäure-amid-[N.N'-diphenyl-amidin] $C_{14}H_{13}N_3S = C_6H_5\cdot N:C(NH\cdot C_6H_5)\cdot CS\cdot NH_2$ (H 293). Zur Bildung aus Hydrocyancarbodiphenylimid und gelbem Schwefelammonium vgl. H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 309.

Malonsäure-amid-anilid, N-Phenyl-malonamid $C_9H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (H 293). *Darst.* Man erhitzt 1 Mol Anilin mit 1,5 Mol Malonester auf 120° und behandelt das Reaktionsprodukt in der Kälte mit konz. Ammoniak (BACKES, WEST, WHITELEY, *Soc.* **119**, 372). — Tafeln mit $^1/_2$ H_2O (aus Wasser); wird bei 100° wasserfrei. Schmilzt wasserhaltig bei 130—134°, wasserfrei bei 164° (B., W., WH.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther (B., W., WH.). — Gibt beim Behandeln mit Brom in Eisessig je nach den Bedingungen Brommalonsäure-amid-[4-brom-anilid] oder das entsprechende Dibrommalonsäure-Derivat (B., W., WH.). Liefert bei der Einw. von Dischwefeldichlorid in siedendem Benzol „Dithiomesoxomonophenylamid" $C_9H_8O_2N_2S_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(S_2)\cdot CO\cdot NH_2$(?) (Nadeln aus Aceton; F: 202° [Zers.]) (NAIK, *Soc.* **119**, 1237).

Malonsäure-methylamid-anilid, N-Methyl-N'-phenyl-malonamid $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Methylamin auf Malonsäure-äthylester-anilid (E I 208) (WEST, *Soc.* **127**, 750). — F: 151°. — Gibt mit 2 Mol Brom in heißem Eisessig Brommalonsäure-methylamid-[4-brom-anilid].

Malonsäure-äthylamid-anilid, N-Äthyl-N'-phenyl-malonamid $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (WEST, *Soc.* **127**, 750). — F: 154°.

Malonsäure-dianilid, N.N'-Diphenyl-malonamid, Malonanilid $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (H 293; E I 209). F: 224° (unkorr.) (BARNICOAT, *Soc.* **1927**, 2927). — Gibt beim Erhitzen auf 250—330° Anilin, Acetanilid, Carbanilid, Kohlendioxyd und andere Produkte (BAUMGARTEN, KÄRGEL, *B.* **60**, 840). Beim Versetzen einer heißen Lösung von Malonanilid in Eisessig mit einer Lösung von 3,5 Mol Brom in Chloroform (vgl. H 294) entsteht Brommalonsäure-bis-[4-brom-anilid] (BACKES, WEST, WHITELEY, *Soc.* **119**, 373). Malonanilid gibt mit Schwefeldichlorid SCl_2 in Benzol Bis-chlormercapto-malonsäure-dianilid (S. 277) (NAIK, JADHAV, *J. indian chem. Soc.* **3**, 266; *C.* **1927** I, 1456). Liefert mit Dischwefeldichlorid S_2Cl_2 in siedendem Benzol „Dithiomesoxanilid" (s. u.) (N., *Soc.* **119**, 382).

„Dithiomesoxanilid" $C_{15}H_{12}O_2N_2S_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot OC)_2CS_2$(?). *B.* s. o. — Nadeln (aus Aceton). F: 214—215° (NAIK, *Soc.* **119**, 382). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumsulfid in wäßrig-alkoholischer Lösung Malonanilid. Spaltet beim Kochen mit Kalilauge Anilin ab. Gibt mit 3 Mol Brom in Eisessig Brommalonsäure-bis-[4-brom-anilid]. Mit Salpetersäure (D: 1,5) entsteht ein Tetranitroderivat $C_{15}H_8O_{10}N_6S_2$ (F: 232—233°).

Malonsäure-anilid-nitril, Cyanessigsäure-anilid, Cyanacetanilid $C_9H_8ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CN$ (H 294; E I 209). Zur Bildung aus Cyanessigester und Anilin (H 294) vgl. NAIK, BHAT, *J. indian chem. Soc.* **4**, 548; *C.* **1928** I, 1759. — Nadeln (aus Alkohol). F: 198—199°. — Gibt mit überschüssiger Chlorsulfonsäure in Chloroform Disulfocyanessigsäure-anilid (S. 277) (NAIK, AMIN, *J. indian chem. Soc.* **5**, 580, 582; *C.* **1929** I, 994).

Dibrommalonsäure-dianilid $C_{15}H_{12}O_2N_2Br_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2CBr_2$ (H 294). Prismen (aus Methanol oder Benzin). F: 147° (BACKES, WEST, WHITELEY, *Soc.* **119**, 360, 375). — Liefert bei der Behandlung mit Kaliumjodid in Eisessig bei Zimmertemperatur oder rascher oberhalb 60° Malonanilid und geringe Mengen anderer Produkte.

Malonsäure-bis-methylanilid, N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-malonamid $C_{17}H_{18}O_2N_2 = [C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO]_2CH_2$ (H 294). Gibt beim Behandeln mit Chlor in Chloroform Chlormalonsäure-bis-methylanilid (s. u.) und reagiert analog mit Brom (WEST, *Soc.* **121**, 2199). Liefert beim Kochen mit Dischwefeldichlorid S_2Cl_2 in Benzol „Malondimethylaniliddisulfid" $C_{34}H_{34}O_4N_4S_2 = \{[C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO]_2CH\}_2S_2$(?) (Krystalle aus verd. Essigsäure; F: 218—219°) (NAIK, *Soc.* **119**, 384).

Chlormalonsäure-bis-methylanilid $C_{17}H_{17}O_2N_2Cl = [C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO]_2CHCl$. *B.* Aus Malonsäure-bis-methylanilid beim Behandeln mit Chlor in Chloroform (WEST, *Soc.* **121**, 2199) oder, neben Oximinomalonsäure-bis-methylanilid, bei der Einw. von Nitrosylchlorid in Chloroform bei —5° (USHERWOOD, WHITELEY, *Soc.* **123**, 1078, 1080). — Prismen (aus Alkohol). F: 187° (WEST), 185° (U., WH.). Leicht löslich in Methanol und Eisessig, unlöslich in Äther und Tetrachlorkohlenstoff (U., WH.). — Gibt bei der Reduktion mit Zink und Essigsäure oder mit Jodwasserstoffsäure Malonsäure-bis-methylanilid zurück (U., WH.). Wird durch Brom und Chlor nicht weiter verändert (WEST, *Soc.* **121**, 2199).

Brommalonsäure-bis-methylanilid $C_{17}H_{17}O_2N_2Br = [C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO]_2CHBr$. *B.* Beim Behandeln von Malonsäure-bis-methylanilid mit Brom in Chloroform (WEST, *Soc.* **121**, 2199). — Prismen (aus Alkohol + Chloroform). F: 198°. Leicht löslich in Chloroform und Eisessig, schwer in Alkohol, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Äther. — Liefert beim Behandeln mit überschüssigem Chlor Chlormalonsäure-bis-methylanilid. Bei mehrtägiger Einw. von Bromdampf entsteht ein rotes Perbromid, das beim Kochen mit Alkohol in Brommalonsäure-bis-[N-methyl-4-brom-anilid] übergeht.

Nitromalonsäure-bis-methylanilid $C_{17}H_{17}O_4N_3 = [C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO]_2CH\cdot NO_2$ (H 295). *B.* Entsteht aus Oximinomalonsäure-bis-methylanilid und Salpetersäure in Chloroform (vgl. H 295) auch in Abwesenheit von Nitrosylchlorid (USHERWOOD, WHITELEY, *Soc.* **123**, 1069, 1081). — Unlöslich in Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther, leicht löslich in anderen organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in Alkalilaugen mit gelber Farbe, schwerer in Sodalösung (U., WH., *Soc.* **123**, 1079); löst sich in konz. Schwefelsäure unter Kohlendioxyd-Entwicklung mit roter Farbe (U., WH., *Soc.* **123**, 1089). Beim Sättigen einer Lösung in Chloroform mit Nitrosylchlorid bei —5° und Behandeln mit wenig Salpetersäure (D: 1,46) erhält man Chlornitromalonsäure-bis-methylanilid (U., WH., *Soc.* **123**, 1079). Gibt beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,46) und Natriumnitrit in Chloroform, zuletzt auf dem Wasserbad, 4-Methyl-chinoxalon-(3)-[carbonsäure-(2)-methylanilid]-oxyd-(1) (Syst. Nr. 3696) (U., WH., *Soc.* **123**, 1076, 1088). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Dampfbad bis zum Aufhören der Kohlendioxyd-Entwicklung erhält man 1-Methyl-chinoxalon-(2)-oxyd-(4) (Syst. Nr. 3568) und wenig 1-Methyl-3-methylanilino-chinoxalon-(2) (Syst. Nr. 3774) (U., WH., *Soc.* **123**, 1076, 1089). — $KC_{17}H_{16}O_4N_3$. Hellgelbe, bitter schmeckende Prismen (aus Alkohol) (U., WH., *Soc.* **123**, 1079).

Chlornitromalonsäure-bis-methylanilid $C_{17}H_{16}O_4N_3Cl = [C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO]_2CCl\cdot NO_2$. *B.* In geringer Menge beim Sättigen einer Lösung von Nitromalonsäure-bis-methylanilid in Chloroform mit Nitrosylchlorid bei —5° und Behandeln mit wenig Salpetersäure (D: 1,46) (USHERWOOD, WHITELEY, *Soc.* **123**, 1079). — Blättchen (aus Alkohol). F: 132—134°.

Malonsäure-bis-diphenylamid, N.N.N'.N'-Tetraphenyl-malonamid $C_{27}H_{22}O_2N_2 = [(C_6H_5)_2N\cdot CO]_2CH_2$ (H 295). Gibt in Chloroform-Lösung mit Chlor Chlormalonsäure-bis-diphenylamid, mit Brom Brommalonsäure-bis-diphenylamid (WEST, *Soc.* **121**, 2199, 2200).

Chlormalonsäure-bis-diphenylamid $C_{27}H_{21}O_2N_2Cl = [(C_6H_5)_2N\cdot CO]_2CHCl$. *B.* Durch Einw. von Chlor auf Malonsäure-bis-diphenylamid in Chloroform (WEST, *Soc.* **121**, 2200). — Prismen (aus Alkohol). F: 204°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Eisessig, leicht in Alkohol und Benzol, schwer in Äther und Ligroin.

Brommalonsäure-bis-diphenylamid $C_{27}H_{21}O_2N_2Br = [(C_6H_5)_2N\cdot CO]_2CHBr$. *B.* Beim Behandeln von Malonsäure-bis-diphenylamid mit Brom in Chloroform (WEST, *Soc.* **121**, 2199).— Prismen (aus Toluol). F: 201°. Leicht löslich in Chloroform und Eisessig, schwer in Alkohol, Toluol und Tetrachlorkohlenstoff. — Liefert beim Behandeln mit überschüssigem Chlor Chlormalonsäure-bis-diphenylamid. Bei längerem Behandeln mit Bromdampf und folgenden Kochen mit Alkohol entsteht Brommalonsäure-bis-[4.4'-dibrom-diphenylamid].

Bernsteinsäure-methylester-anilid, Succinanilsäure-methylester $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 295). *B.* Aus Bernsteinsäure-methylester-chlorid und Anilin (ROBINSON, ROBINSON, *Soc.* **127**, 180).

Bernsteinsäure-dianilid, Succinanilid $C_{16}H_{16}O_2N_2 = [C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2—]_2$ (H 296; E I 209). *B.* Aus Bernsteinsäurediazid und Anilin in Äther (CURTIUS, HECHTENBERG, *J. pr.* [2] **105**, 318). — F: 227° (unkorr.) (BARNICOAT, *Soc.* **1927**, 2927), 228° (C., H.). Kryoskopisches Verhalten in Phenol: RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* **1928**, 1776.

Methylmalonsäure-dianilid, Isobernsteinsäure-dianilid $C_{16}H_{16}O_2N_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2CH\cdot CH_3$ (H 297; E I 210). *B.* Durch Erhitzen von Methylmalonsäure-dimethylester mit Anilin auf 140—160° (NAIK, *Soc.* **119**, 384). — F: 180°. — Liefert mit Schwefeldichlorid SCl_2 in Benzol α-Chlormercapto-isobernsteinsäure-dianilid (Syst. Nr. 1649) (NAIK, JADHAV, *J. indian chem. Soc.* **3**, 268; *C.* **1927** I, 1456). Bei der Einw. von Dischwefeldichlorid S_2Cl_2 in siedendem Benzol entsteht „Methylmalonaniliddisulfid" $C_{32}H_{30}O_4N_4S_2 = [(C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2C(CH_3)]_2S_2$ (?) (Krystallpulver aus Alkohol; F: 229—230°) (NAIK, *Soc.* **119**, 384).

Glutarsäure-dianilid $C_{17}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot[CH_2]_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (H 298). F: 223° (unkorr.) (BARNICOAT, *Soc.* **1927**, 2927).

Äthylmalonsäure-bis-methylanilid $C_{19}H_{22}O_2N_2 = [C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO]_2CH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Methylanilin und Äthylmalonsäure-dichlorid (I. G. Farbenind., D. R. P. 490274; *C.* **1930** I, 2632; *Frdl.* **16**, 2674). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 139,5° (unkorr.). — Geht beim Erhitzen auf 300° in 1-Methyl-2.4-dioxo-3-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (Syst. Nr. 3221) über.

Dimethylmalonsäure-monoanilid $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ (H 298). *B.* Beim Erhitzen von Dimethylmalonsäure mit Anilin (STAUDINGER, FELIX, HARDER, *Helv.* 8, 312 Anm.). Aus Dimethylmalonsäure-monochlorid und Anilin (ST., F., H.).

Dimethylmalonsäure-dianilid $C_{17}H_{18}O_2N_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2C(CH_3)_2$ (E I 210). F: 205° (STAUDINGER, FELIX, HARDER, *Helv.* 8, 312).

Adipinsäure-dianilid $C_{18}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (H 298; E I 210). F: 235° (unkorr.) (BARNICOAT, *Soc.* **1927**, 2927).

Äthylbernsteinsäure-monoanilid $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Äthylbernsteinsäure-anhydrid und Anilin in Benzol (CARRIÈRE, *A. ch.* [9] **17**, 59). — Krystalle (aus Alkohol). F: 118°. — Gibt beim Erhitzen auf 180° Äthylbernsteinsäure-anil (Syst. Nr. 3201).

Äthylbernsteinsäure-dianilid $C_{18}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Äthylbernsteinsäure-dichlorid und Anilin in Äther (CARRIÈRE, *A. ch.* [9] **17**, 60). — Krystalle (aus Alkohol). F: 205°.

α.α-Dimethyl-bernsteinsäure-α'-äthylester-α-anilid $C_{14}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α.α-Dimethyl-bernsteinsäure-α'-äthylester-α-chlorid und Anilin in Äther (LE PELETIER DE ROSANBO, *A. ch.* [9] **19**, 338). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 62°.

α.α-Dimethyl-bernsteinsäure-α-äthylester-α'-anilid $C_{14}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (LE PELETIER DE ROSANBO, *A. ch.* [9] **19**, 352). — Nadeln. F: 88°.

Pimelinsäure-dianilid $C_{19}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (H 299). F: 152° (unkorr.) (BARNICOAT, *Soc.* **1927**, 2927).

Butylmalonsäure-dianilid $C_{19}H_{22}O_2N_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2CH\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Butylmalonsäure-diäthylester mit 2 Mol Anilin (DOX, YODER, *Am. Soc.* **44**, 1578). — Nadeln (aus Alkohol). F: 193°.

Monoanilid der rechtsdrehenden Isopropylbernsteinsäure (vgl. E II **2**, 590) $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$. *B.* Analog der folgenden Verbindung (HENRY, PAGET, *Soc.* **1928**, 79). — F: 129°.

Monoanilid der linksdrehenden Isopropylbernsteinsäure $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$. *B.* Aus l-Isopropylbernsteinsäure (E II **2**, 590) durch Destillation und Behandlung des entstandenen Anhydrids (Kp_{15}: 140—150°) mit Anilin in Benzol (HENRY, PAGET, *Soc.* **1928**, 73, 78). — Blättchen (aus Benzol). F: 129°.

Die H 301 als Monoanilid der aktiven Isopropylbernsteinsäure beschriebene Verbindung ist dem Schmelzpunkt zufolge dl-Isopropylbernsteinsäure-monoanilid (H 301) gewesen (vgl. HENRY, PAGET, *Soc.* **1928**, 72, 73).

Dianilid der rechtsdrehenden Isopropylbernsteinsäure $C_{19}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus rechtsdrehender Isopropylbernsteinsäure durch aufeinanderfolgende Behandlung mit 2 Mol Phosphorpentachlorid und mit überschüssigem Anilin (v. BRAUN, REINHARDT, *B.* **62**, 2586). — Krystalle (aus Methanol). F: 200°. $[\alpha]_D^{20}$: —36,5° (Alkohol; p = 3,3).

Diäthylmalonsäure-dianilid $C_{19}H_{22}O_2N_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2C(C_2H_5)_2$ (E I 211). *B.* Durch Erhitzen von Diäthylmalonsäure-diäthylester mit Anilin auf 260—280° (BAUMGARTEN, KÄRGEL, *B.* **60**, 839). — F: 218° (unkorr.). — Gibt beim Erhitzen unter 15 mm Druck auf 250—290° 2.4-Dioxo-3.3-diäthyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (Syst. Nr. 3221) (B., K.; I. G. Farbenind., D.R.P. 490274; *C.* **1930** I, 2632; *Frdl.* **16**, 2675).

Trimethylbernsteinsäure-monoanilid $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ (H 301; E I 211). F: 133—134° (TOIVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **29**, Nr. 20, 24; *C.* **1927** II, 1248).

Korksäure-dianilid $C_{20}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_6\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (H 302). F: 182° (unkorr.) (BARNICOAT, *Soc.* **1927**, 2927).

β-Propyl-glutarsäure-monoanilid $C_{14}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Propyl-glutarsäure-anhydrid und Anilin in Benzol (DAY, THORPE, *Soc.* **117**, 1472). — Tafeln (aus Benzol). F: 128°.

Dianilid der rechtsdrehenden α-Isopropyl-glutarsäure (vgl. E II **2**, 598) $C_{20}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. F: 155—156° (READ, REID, *J. Soc. chem. Ind.* **47**, 11 T; *C.* **1928** I, 2374). $[\alpha]_D^{15}$: +11,5° (Alkohol; c = 0,9).

β-Isopropyl-glutarsäure-monoanilid $C_{14}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 303). Nadeln (aus Benzol). F: 123° (SIMONSEN, RAU, *Soc.* **121**, 881). Sehr schwer löslich in Benzol.

β-Methyl-β-äthyl-glutarsäure-monoanilid $C_{14}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Methyl-β-äthyl-glutarsäure-anhydrid und Anilin in kaltem Benzol (SINGH, THORPE, *Soc.* **123**, 117). — Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: 105°.

Azelainsäure-dianilid $C_{21}H_{26}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 303). F: 184° (unkorr.) (BARNICOAT, *Soc.* **1927**, 2927). Kryoskopisches Verhalten in Phenol: RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* **1928**, 1776.

n-Hexyl-malonsäure-dianilid $C_{21}H_{26}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO)_2CH \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von n-Hexyl-malonsäure-diäthylester mit Anilin (DOX, *Am. Soc.* **46**, 1709). — Krystalle (aus Alkohol). F: 156°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

α.α'-Diäthyl-glutarsäure-monoanilid $C_{15}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$ (H 304). Geht beim Erhitzen zum Sieden in α.α'-Diäthyl-glutarsäure-dianilid über (WINDAUS bei v. AUWERS, *A.* **443**, 313). Bei der Einw. von Acetylchlorid entsteht α.α'-Diäthyl-glutarsäure-anil(?) (F: 79,5°), das beim Kochen mit Anilin ebenfalls in α.α'-Diäthyl-glutarsäure-dianilid übergeht (v. AU.).

α.α'-Diäthyl-glutarsäure-dianilid $C_{21}H_{26}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — F: 218° (WINDAUS bei v. AUWERS, *A.* **443**, 313).

γ.γ-Dimethyl-pimelinsäure-dianilid $C_{21}H_{26}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Krystalle. F: 165° (KOMPPA, *B.* **62**, 1372). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, unlöslich in Petroläther und Wasser.

β-Isobutyl-glutarsäure-monoanilid $C_{15}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von β-Isobutyl-glutarsäure mit Acetylchlorid und Behandeln des erhaltenen öligen Anhydrids mit Anilin in siedendem Benzol (CURTIS, DAY, KIMMINS, *Soc.* **123**, 3136). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 138°.

β.β-Dimethyl-α-äthyl-glutarsäure-monoanilid $C_{15}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. Nadeln (aus Alkohol). F: 136° (KON, THORPE, *Soc.* **121**, 1800).

Sebacinsäure-äthylester-anilid $C_{18}H_{27}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Sebacinsäure-äthylester-chlorid mit überschüssigem Anilin (ROBINSON, ROBINSON, *Soc.* **127**, 178). — Nadeln (aus Petroläther + Benzol). F: 63°.

Sebacinsäure-dianilid $C_{22}H_{28}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_8 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 304). F: 200° (unkorr.) (BARNICOAT, *Soc.* **1927**, 2927). Kryoskopisches Verhalten in Phenol: RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* **1928**, 1776.

α.α.α'.α'-Tetramethyl-adipinsäure-monoanilid $C_{16}H_{23}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus α.α.α'.α'-Tetramethyl-adipinsäure-anhydrid und Anilin in siedendem Benzol (FARMER, KRACOVSKI, *Soc.* **1927**, 684). — Nadeln (aus Chloroform). F: 218°. Unlöslich in Wasser.

β.β.β'.β'-Tetramethyl-adipinsäure-monoanilid $C_{16}H_{23}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (FARMER, KRACOVSKI, *Soc.* **1927**, 683). — Krystallpulver (aus Chloroform).

Nonan-dicarbonsäure-(1.9)-dianilid $C_{23}H_{30}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_9 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. F: 156° (unkorr.) (BARNICOAT, *Soc.* **1927**, 2928).

β.β-Dipropyl-glutarsäure-monoanilid $C_{17}H_{25}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus β.β-Dipropyl-glutarsäure-anhydrid und Anilin in kaltem Benzol (BAINS, THORPE, *Soc.* **123**, 1210). — Prismen (aus 84%igem Alkohol). F: 160—161°.

Decan-dicarbonsäure-(1.10)-dianilid $C_{24}H_{32}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. F: 191° (unkorr.) (BARNICOAT, *Soc.* **1927**, 2928).

Undecan-dicarbonsäure-(1.11)-dianilid, Brassylsäure-dianilid $C_{25}H_{34}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. F: 158° (unkorr.) (BARNICOAT, *Soc.* **1927**, 2928).

Tetradecan-dicarbonsäure-(1.14)-monoanilid, Thapsiasäure-monoanilid $C_{22}H_{35}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{14} \cdot CO_2H$. F: 128—129° (KERSCHBAUM, *B.* **60**, 907).

Tetradecan-dicarbonsäure-(1.14)-dianilid, Thapsiasäure-dianilid $C_{28}H_{40}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{14} \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 305). F: 163° (CARMICHAEL, *Soc.* **121**, 2549).

Dianilid der rechtsdrehenden 2-Methyl-tridecan-dicarbonsäure-(1.13) $C_{28}H_{40}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus rechtsdrehender 2-Methyl-tridecan-dicarbonsäure-(1.13) (E II 2, 623) durch mehrtägige Einw. von Thionylchlorid in Benzol + Petroläther und Behandlung des entstandenen Chlorids mit Anilin (RUZICKA, *Helv.* **9**, 1017). — Krystalle (aus Alkohol). F: 139—140°.

Dianilid der inaktiven 2-Methyl-tridecan-dicarbonsäure-(1.13) $C_{28}H_{40}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (RUZICKA, STOLL, *Helv.* **10**, 694). — Krystalle (aus Alkohol). F: 131—133°.

Fumarsäure-phenylester-anilid $C_{16}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Fumarsäure-chlorid-anilid (H 305) und Phenol (ANSCHÜTZ, *B.* **60**, 1322). — Blättchen (aus Alkohol). F: 214°.

Chlorfumarsäure-dianilid $C_{16}H_{13}O_2N_2Cl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CCl:CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (H 305; E I 211). Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder besser beim Erhitzen mit Anilin auf 150° Phenyliminobernsteinsäureanil (Syst. Nr. 3237) (CHATTAWAY, PARKES, *Soc.* **125**, 466). Gibt beim Behandeln mit Brom in Eisessig Chlorfumarsäure-bis-[4-brom-anilid] (S. 351) (CH., P., *Soc.* **125**, 467).

α-Brom-fumarsäure-α'-anilid $C_{10}H_8O_3NBr = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CBr\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Wasser auf α-Brom-fumarsäure-α-chlorid-α'-anilid in Äther (ANSCHÜTZ, *A.* **461**, 182). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 147°.

α-Brom-fumarsäure-α-methylester-α'-anilid $C_{11}H_{10}O_3NBr = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CBr\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des α-Brom-fumarsäure-α'-anilids und Methyljodid in der Wärme (ANSCHÜTZ, *A.* **461**, 183). — Krystalle (aus Methanol). F: 126°.

α-Brom-fumarsäure-α-chlorid-α'-anilid $C_{10}H_7O_2NClBr = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CBr\cdot COCl$. *B.* Neben Bromfumarsäure-dianilid bei langsamem Zusatz einer Lösung von 1 Mol Anilin in Äther zu einer Lösung von Bromfumarsäure-dichlorid in Äther unter Luftabschluß (ANSCHÜTZ, *A.* **461**, 182). — Gelbstichiges krystallinisches Pulver. F: 154°. — Gibt bei gelindem Erwärmen mit 2n-Natronlauge Anilinomaleinsäure-dianilid (S. 278), bei längerem Kochen mit verd. Natronlauge Anilinofumarsäure-dianilid.

Bromfumarsäure-dianilid $C_{16}H_{13}O_2N_2Br = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CBr:CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Alkohol). F: 162° (ANSCHÜTZ, *A.* **461**, 183). — Gibt bei der Einw. von 2n-Natronlauge und Anilin Anilinomaleinsäure-dianilid (S. 278).

Brommaleinsäure-monoanilid $C_{10}H_8O_3NBr = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CBr:CH\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CBr\cdot CO_2H$ (H 306). *B.* Aus Brommaleinsäureanhydrid und Anilin in Äther (ANSCHÜTZ, *A.* **461**, 185). — Gelbe Nadeln (aus Essigester). F: 141°. — Beim Umlösen aus Alkohol entstehen Anilinhydrobromid, Brommaleinsäure und Anilinomaleinsäure-anil. Gibt bei der Einw. von Acetylchlorid Brommaleinsäure-anil (Syst. Nr. 3202). — $AgC_{10}H_7O_3NBr$. Weißer Niederschlag.

Brommaleinsäure-methylester-anilid $C_{11}H_{10}O_3NBr = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CBr:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CBr\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des Brommaleinsäure-monoanilids und Methyljodid (ANSCHÜTZ, *A.* **461**, 185). — Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 122°.

Mesaconsäure-β-anilid $C_{11}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$ (H 307). *B.* Beim Behandeln einer Suspension von 2-Acetoxy-propan-dicarbonsäure-(1.2)-anilid-(2) in wenig Alkohol mit verd. Kalilauge (PASSERINI, *G.* **51** II, 188). — Prismen (aus Alkohol). F: 165°.

Citraconsäure-α-anilid, Citracon-α-anilsäure $C_{11}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2H$ (H 308). Konstitution nach ANSCHÜTZ, *A.* **461**, 166. — Wird aus Citraconsäure-anil am besten durch Verseifung mit Barytwasser erhalten (A., *A.* **461**, 167). — Geht beim Kochen mit Wasser wieder in Citraconanil über. — Ammoniumsalz. Hygroskopische Masse. — Silbersalz $AgC_{11}H_{10}O_3N$. Die mit Alkohol und Äther ausgewaschene Substanz ist ziemlich beständig.

Citraconsäure-β-methylester-α-anilid $C_{12}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des Citraconsäure-α-anilids und Methyljodid in Äther unter Kühlung (ANSCHÜTZ, *A.* **461**, 167). — Krystalle (aus Äther). F: 126—127°. — Gibt beim Kochen mit Wasser Citraconanil, beim Erhitzen mit verd. Kalilauge Citraconsäure-α-anilid.

Citraconsäure-β-äthylester-α-anilid $C_{13}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (ANSCHÜTZ, *A.* **461**, 168). — F: 158°. Schwer löslich in Äther.

Bromcitraconsäure-monoanilid $C_{11}H_{10}O_3NBr = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3):CBr\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CBr:C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Das Anilinsalz entsteht aus Bromcitraconsäureanhydrid (Syst. Nr. 2476) und Anilin in Äther (ANSCHÜTZ, *A.* **461**, 180). — Ammoniumsalz $NH_4C_{11}H_9O_3NBr$. Pulver. Zersetzt sich bei 80°. — Silbersalz $AgC_{11}H_9O_3NBr$. Pulvriger Niederschlag. Im Dunkeln ziemlich beständig. — Anilinsalz $C_6H_7N + C_{11}H_{10}O_3NBr$. Krystalle. F: 127—128°. Gibt beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol Bromcitraconsäure-anil (Syst. Nr. 3202).

Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-dianilid $C_{17}H_{16}O_2N_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2C\langle{CH_2 \atop CH_2}$. *B.* Beim Kochen von [β-Brom-äthyl]-malonsäure-diäthylester oder von Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester mit Anilin (KÜSTER, GRASSNER, *H.* **145**, 50). — Blättchen (aus Alkohol). F: 196°. Löslich in Chloroform, unlöslich in Äther. — Gibt beim Erhitzen mit 66%iger Bromwasserstoffsäure auf 130° Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1) und 1-Phenyl-pyrrolidon-(2)-carbonsäure-(3).

α-Äthyl-maleinsäure-α'-anilid, γ-Methyl-citraconsäure-α-anilid $C_{12}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH:C(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Äthylmaleinsäure-anhydrid und Anilin (ANSCHÜTZ, *A.* **461**, 171). — Citronengelbes Pulver. F: 106—107°. — Beim Kochen mit Wasser sowie beim Behandeln mit Acetylchlorid entsteht Äthylmaleinsäure-anil (Syst. Nr. 3202). Liefert beim Erhitzen mit 2 Mol wäßr. Kalilauge auf 110—115° Äthylfumarsäure. — Ammoniumsalz. Gelblich, hygroskopisch. — Silbersalz $AgC_{12}H_{12}O_3N$. Färbt sich am Licht bald dunkel.

α-Äthyl-maleinsäure-α-methylester-α'-anilid, γ-Methyl-citraconsäure-β-methylester-α-anilid $C_{13}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH:C(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der vorangehenden Verbindung und Methyljodid in Äther (ANSCHÜTZ, *A.* **461**, 171). — Gelbliche Krystalle. F: 118—119°.

Dimethylmaleinsäure-monoanilid $C_{12}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3):C(CH_3)\cdot CO_2H$ (H 308). Liefert beim Behandeln mit Acetylchlorid in der Kälte Dimethylmaleinsäure-anil (Syst. Nr. 3202), bei 30—40° Acetanilid und Dimethylmaleinsäure-anhydrid (Syst. Nr. 2476) (ANSCHÜTZ, *A.* **461**, 176). — Ammoniumsalz $NH_4C_{12}H_{12}O_3N$. Wird durch Wasser zersetzt (A., *A.* **461**, 175). — Silbersalz $AgC_{12}H_{12}O_3N$. Gelbliches, lichtempfindliches Pulver.

Dimethylmaleinsäure-methylester-anilid $C_{13}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3):C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der vorangehenden Verbindung und Methyljodid in Äther (ANSCHÜTZ, *A.* **461**, 175). — Blättchen (aus Äther). F: 69—70°. — Geht bei wiederholtem Umkrystallisieren in Dimethylmaleinsäure-anil (Syst. Nr. 3202) über.

Diäthylmaleinsäure-monoanilid $C_{14}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(C_2H_5):C(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Das Anilinsalz entsteht aus Diäthylmaleinsäure-anhydrid und Anilin in Äther (ANSCHÜTZ, *A.* **461**, 177). — Das Anilinsalz gibt beim Kochen mit Wasser Diäthylmaleinsäure-anil (Syst. Nr. 3202). Beim Einleiten von Ammoniak in eine äther. Lösung von Diäthylmaleinsäure-monoanilid entsteht das Ammoniumsalz des Diäthylmaleinsäure-monoamids (A., *A.* **461**, 178). — Anilinsalz $C_6H_7N + C_{14}H_{17}O_3N$. Pulver. F: 52—53°.

Cyclopentan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1)-monoanilid $C_{14}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_5H_8\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_5H_8\cdot CO_2H$. *B.* Aus Cyclopentan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1)-anhydrid und Anilin in Benzol (VOGEL, *Soc.* **1928**, 2022; BARDHAN, *Soc.* **1928**, 2600). — Tafeln (aus 84%igem Alkohol oder aus Methanol). F: 169—170° (Zers.) (V.), 167° bis 167,5° (B.).

cis-1-Methyl-1-äthyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-monoanilid $C_{14}H_{17}O_3N = $ $(CH_3)(C_2H_5)C\langle CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5 ; CH\cdot CO_2H \rangle$. *B.* Beim Erhitzen von cis-1-Methyl-1-äthyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) über den Schmelzpunkt und Behandeln des entstandenen Anhydrids mit Anilin in Benzol (SINGH, THORPE, *Soc.* **123**, 122). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 193° (Zers.).

trans-1-Methyl-1-äthyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-dianilid $C_{20}H_{22}O_2N_2 = $ $(CH_3)(C_2H_5)C\langle CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5 ; CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5 \rangle$. *B.* Beim Erhitzen von trans-1-Methyl-1-äthyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) mit überschüssigem Anilin auf 200° (SINGH, THORPE, *Soc.* **123**, 121). — Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 291°.

Cyclohexan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1)-monoanilid $C_{15}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_{10}\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2H$. *B.* Aus Cyclohexan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1)-anhydrid und Anilin in Benzol (NORRIS, THORPE, *Soc.* **119**, 1207; VOGEL, *Soc.* **1928**, 2024). — Tafeln (aus Alkohol oder verd. Methanol). F: 181° (Zers.) (V.), 180° (Zers.) (N., TH.).

trans-Cyclohexan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(2)-dianilid, trans-Hexahydrohomophthalsäure-dianilid $C_{21}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. Nadeln. F: 252° (WINDAUS, HÜCKEL, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **1920**, 184; *C.* **1921** III, 163).

cis-1.1-Diäthyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-monoanilid $C_{15}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_3H_2(C_2H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Anhydrid der cis-1.1-Diäthyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) und Anilin in Benzol (DESHAPANDE, THORPE, *Soc.* **121**, 1438). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 192—194° und geht in das entsprechende Anil (Syst. Nr. 3202) über.

trans-1.1-Diäthyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-dianilid $C_{21}H_{24}O_2N_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2C_3H_2(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen der Säure (E II **9**, 530) mit überschüssigem Anilin auf 200° (DESHAPANDE, THORPE, *Soc.* **121**, 1437). — Nadeln (aus Alkohol). F: 274° (Zers.).

Cycloheptan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1)-monoanilid $C_{16}H_{21}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_7H_{12}\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_7H_{12}\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Anhydrid der Cycloheptan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1) und Anilin in Benzol (VOGEL, *Soc.* **1928**, 2025). — Tafeln (aus verd. Methanol). F: 159—160° (Zers.).

Dianilid der niedrigerschmelzenden (cis-) Cyclohexan-carbonsäure-(1)-[β-propionsäure]-(2) $C_{22}H_{26}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. Blättchen. F: 159° (WINDAUS, HÜCKEL, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **1920**, 185; *C.* **1921** III, 163; W., H., REVEREY, *B.* **56**, 96). — Geht beim Erhitzen auf 250° in das Dianilid der höherschmelzenden Cyclohexan-carbonsäure-(1)-[β-propionsäure]-(2) (s. u.) über (W., H., R.).

Dianilid der höherschmelzenden (trans-)Cyclohexan-carbonsäure-(1)-[β-propionsäure]-(2) $C_{22}H_{26}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen der Säure mit Anilin (WINDAUS, HÜCKEL, REVEREY, *B.* **56**, 96). Beim Erhitzen der vorangehenden Verbindung auf 250° (W., H., R.). — Krystalle (aus Methanol). F: 212°. — Ist im Hochvakuum unzersetzt destillierbar.

Dianilid der cis-Cyclohexan-diessigsäure-(1.2), cis-Hexahydro-o-phenylendiessigsäure-dianilid $C_{22}H_{26}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$.

a) Präparat von Hückel, Friedrich. *B.* Durch Erhitzen von cis-Cyclohexan-diessigsäure-(1.2) mit überschüssigem Anilin (HÜCKEL, FRIEDRICH, *A.* **451**, 148). — Krystalle (aus Methanol). F: 212—214°.

b) Präparat von v. Braun, Heymons, Manz. *B.* Aus der Säure durch aufeinanderfolgende Einw. von Thionylchlorid und von Anilin (v. BRAUN, HEYMONS, MANZ, *B.* **64** [1931], 235). — F: 289—290°. Schwer löslich in warmem Alkohol.

Monoanilid der inaktiven trans-Cyclohexan-diessigsäure-(1.2), inaktives trans-Hexahydro-o-phenylendiessigsäure-monoanilid $C_{16}H_{21}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Neben dem Dianilid beim Erhitzen von inakt. trans-Cyclohexan-diessigsäure-(1.2) mit Anilin auf 180—190° (HÜCKEL, FRIEDRICH, *A.* **451**, 150; vgl. H., *A.* **441**, 38). — F: 179° (H., F.; CHUANG, MA, *B.* **68** [1935], 875).

Dianilid der inaktiven trans-Cyclohexan-diessigsäure-(1.2), inaktives trans-Hexahydro-o-phenylendiessigsäure-dianilid $C_{22}H_{26}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. Entsteht ferner bei aufeinanderfolgendem Behandeln von inakt. trans-Cyclohexan-diessigsäure-(1.2) mit Thionylchlorid und mit Anilin (v. BRAUN, HEYMONS, MANZ, *B.* **64**, 235). — F: 283° (HÜCKEL, FRIEDRICH, *A.* **451**, 150), 291—295° (v. B., HEY., M.).

[d-Camphersäure]-α-anilid, α-Campheranilsäure $C_{16}H_{21}O_3N$ =

H_2C——$C(CH_3)(CO_2H)$ \
| >$C(CH_3)_2$ (H 309). F: 209—210° (SINGH, PURI, *Soc.* **1926**, 506). $[M]_D^{17}$: \
$H_2C\cdot CH(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)$

+131° (Alkohol; c = 1); $[M]_D^{22}$: +150° (Methanol; c = 2); $[M]_D^{24}$: +100° (Aceton; c = 2).

[d-Camphersäure]-β-anilid-α-nitril, [d-Campher-α-nitrilsäure]-β-anilid $C_{16}H_{20}ON_2$ =

$H_2C\cdot C(CH_3)(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)$ \
| >$C(CH_3)_2$ (E I 214). *B.* Aus [d-Camphersäure]-β-chlorid-α-nitril \
H_2C ——— $CH(CN)$

und Anilin (vgl. E I 214) in kaltem Äther (BREDT, IWANOFF, *B.* **58**, 60). — F: 200—201°.

Cycloheptan-diessigsäure-(1.1)-monoanilid $C_{17}H_{23}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_7H_{12}\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Cycloheptan-diessigsäure-(1.1)-anhydrid mit Anilin in Benzol (DAY, KON, STEVENSON, *Soc.* **117**, 645). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 139,5—140°.

β-Cyclohexyl-glutarsäure-monoanilid $C_{17}H_{23}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_{11})\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 151° (SIRCAR, *Soc.* **1928**, 56). — Geht beim Erhitzen auf 200° in β-Cyclohexyl-glutarsäure-anil (Syst. Nr. 3202) über.

β-Cyclohexyl-glutarsäure-dianilid $C_{23}H_{28}O_2N_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2)_2CH\cdot C_6H_{11}$. Nadeln (aus Methanol + Aceton). F: 237° (Zers.) (SIRCAR, *Soc.* **1928**, 56). Sehr schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

Monoanilid der cis-Cyclohexan-carbonsäure-(1)-[γ-buttersäure]-(2) $C_{17}H_{23}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_{10}\cdot [CH_2]_3\cdot CO_2H$ oder $HO_2C\cdot C_6H_{10}\cdot [CH_2]_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Neben dem Dianilid beim Erhitzen von cis-Cyclohexan-carbonsäure-(1)-[γ-buttersäure]-(2) (E II **9**, 541) mit Anilin auf 180—190° (HÜCKEL, *A.* **441**, 38). — Blättchen (aus verd. Methanol). F: 125°.

Dianilid der cis-Cyclohexan-carbonsäure-(1)-[γ-buttersäure]-(2) $C_{23}H_{28}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_{10}\cdot [CH_2]_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus wäßr. Aceton). Schmilzt unter geringer Zersetzung von 196—201° (HÜCKEL, *A.* **441**, 38).

Monoanilid der trans-Cyclohexan-carbonsäure-(1)-[γ-buttersäure]-(2) $C_{17}H_{23}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_{10}\cdot [CH_2]_3\cdot CO_2H$ oder $HO_2C\cdot C_6H_{10}\cdot [CH_2]_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Analog der cis-Verbindung (s. o.) (HÜCKEL, *A.* **441**, 39). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 152°.

Dianilid der trans-Cyclohexan-carbonsäure-(1)-[γ-buttersäure]-(2) $C_{23}H_{28}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_{10}\cdot [CH_2]_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Analog der cis-Verbindung (s. o.) (HÜCKEL, *A.* **441**, 39). — Krystalle (aus Methanol). F: 210—213°.

Dianilid der cis-Cyclohexan-essigsäure-(1)-[β-propionsäure]-(2) $C_{23}H_{28}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von cis-Cyclohexan-essigsäure-(1)-[β-propionsäure]-(2) (E II 9, 542) mit Anilin (HÜCKEL, *A.* 441, 14). — Krystalle (aus Methanol und Alkohol). F: 163°.

Dianilid der trans-Cyclohexan-essigsäure-(1)-[β-propionsäure]-(2) $C_{23}H_{28}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (HÜCKEL, GOTH, *B.* 58, 450). — Krystalle (aus Methanol). F: 210°. Sehr schwer löslich in Methanol.

1-Methyl-1-n-hexyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-monoanilid $C_{18}H_{25}O_3N =$ $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot HC$ / $HO_2C\cdot HC$ $>C(CH_3)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. Tafeln (aus Alkohol). F: 137,5° (Zers.) (BIRCH, THORPE, *Soc.* 121, 1829).

Inaktives 2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3)-dianilid $C_{18}H_{16}O_2N_2 =$ $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot HC$ / $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C$ $>C\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von dl-2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3) (E II 9, 554) mit Anilin auf 150° (FEIST, *A.* 436, 140). — Krystalle (aus Eisessig). F: 246°. — Zersetzt sich oberhalb 300°.

Monoanilid der cis-1.1-Tetramethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) $C_{15}H_{17}O_3N =$ $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot HC$ / $HO_2C\cdot HC$ $>C<$ CH_2-CH_2 / CH_2-CH_2. *B.* Aus dem Anhydrid der cis-1.1-Tetramethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) (vgl. E II 9, 561) und Anilin in Benzol (BECKER, THORPE, *Soc.* 117, 1588). — Prismen (aus Alkohol). F: 191—192° (BIRCH, TH., *Soc.* 121, 1835).

Dianilid der trans-1.1-Tetramethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) $C_{21}H_{22}O_2N_2 =$ $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot HC$ / $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot HC$ $>C<$ CH_2-CH_2 / CH_2-CH_2. *B.* Durch Erhitzen der Säure (E II 9, 561) mit überschüssigem Anilin auf 200° (BECKER, THORPE, *Soc.* 117, 1587). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 289°.

Dianilid der linksdrehenden 1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(2)-dicarbonsäure-(3.5) (vgl. E II 9, 564) $C_{22}H_{24}O_2N_2 =$ $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C{=}C(CH_3)$ / $H_2C\cdot CH(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)$ $>C(CH_3)_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 208—209° (BHAGVAT, SIMONSEN, *Soc.* 1927, 85).

Dianilid der inaktiven 1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(2)-dicarbonsäure-(3.5) (vgl. E II 9, 564) $C_{22}H_{24}O_2N_2 =$ $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C{=}C(CH_3)$ / $H_2C\cdot CH(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)$ $>C(CH_3)_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 200—201° (BHAGVAT, SIMONSEN, *Soc.* 1927, 85).

Dianilid der Chrysanthemumdicarbonsäure (vgl. E II 9, 565) $C_{22}H_{24}O_2N_2 =$ $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot HC\diagdown_{C(CH_3)_2}\diagup CH\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. F: 204—205° (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 208).

Monoanilid der trans-Dekalin-carbonsäure-(2)-essigsäure-(2) vom Schmelzpunkt 197° (vgl. E II 9, 569) $C_{19}H_{25}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_{10}H_{16}\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_{10}H_{16}\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem entsprechenden Anhydrid vom Schmelzpunkt 94° (Syst. Nr. 2477) und Anilin in Benzol (RAO, *Soc.* 1929, 1966). — Krystalle (aus wäßr. Aceton). Sintert bei 180°, schmilzt bei 193°. — Geht beim Erhitzen auf 200° in [trans-Dekalin-carbonsäure-(2)-essigsäure-(2)]-anil vom Schmelzpunkt 166—167° über.

Monoanilid der trans-Dekalin-carbonsäure-(2)-essigsäure-(2) vom Schmelzpunkt 175° (vgl. E II 9, 569) $C_{19}H_{25}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_{10}H_{16}\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_{10}H_{16}\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem entsprechenden Anhydrid vom Schmelzpunkt 98° (Syst. Nr. 2477) und Anilin in Benzol (RAO, *Soc.* 1929, 1966). — Nadeln und Tafeln (aus wäßr. Aceton). Sintert bei 193°, schmilzt bei 198°.

[cis-Dekalin-diessigsäure-(2.2)]-monoanilid vom Schmelzpunkt 200° $C_{20}H_{27}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_{10}H_{16}\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Neben dem bei 167° schmelzenden Isomeren (S. 175) bei der Einw. von Anilin auf [cis-Dekalin-diessigsäure-(2.2)]-anhydrid in Benzol (RAO, *Soc.* 1929, 1968). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). Sintert bei 190°, schmilzt bei 200°. — Geht bei kurzem Erhitzen auf 200° teilweise in das bei 167° schmelzende Isomere über; bei längerem Erhitzen auf 200° entsteht [cis-Dekalin-diessigsäure-(2.2)]-anil (Syst. Nr. 3203).

[cis-Dekalin-diessigsäure-(2.2)]-monoanilid vom Schmelzpunkt 167° $C_{20}H_{27}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_{16} \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Benzol). Sintert bei 150°, schmilzt bei 167° (RAO, *Soc.* **1929**, 1968). Gibt mit dem trans-Anilid vom Schmelzpunkt 165—166° keine Schmelzpunktsdepression. In verd. Aceton leichter löslich als das bei 200° schmelzende Isomere. — Geht bei längerem Erhitzen auf 200° in [cis-Dekalin-diessigsäure-(2.2)]-anil (Syst. Nr. 3203) über.

[trans-Dekalin-diessigsäure-(2.2)]-monoanilid vom Schmelzpunkt 204° $C_{20}H_{27}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_{16} \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Neben dem bei 165—166° schmelzenden Isomeren (s. u.) durch Einw. von Anilin auf [trans-Dekalin-diessigsäure-(2.2)]-anhydrid in Benzol (RAO, *Soc.* **1929**, 1963). — Tafeln (aus Aceton). F: 204°. — Geht bei kurzem Erhitzen auf 210—220° in das bei 165—166° schmelzende Isomere, bei längerem Erhitzen auf 210—220° in [trans-Dekalin-diessigsäure-(2.2)]-anil (Syst. Nr. 3203) über.

[trans-Dekalin-diessigsäure-(2.2)]-monoanilid vom Schmelzpunkt 165—166° $C_{20}H_{27}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_{16} \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Ist dimorph; bildet Nadeln und Tafeln (aus Benzol + Petroläther). Schmilzt, im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, bei 165—166° (RAO, *Soc.* **1929**, 1963). In verd. Aceton leichter löslich als das bei 204° schmelzende Isomere. — Geht beim Erhitzen auf 210—220° in [trans-Dekalin-diessigsäure-(2.2)]-anil (Syst. Nr. 3203) über.

cis-3-Äthyliden-Δ^4-tetrahydrophthalsäure-monoanilid $C_{16}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_6(:CH \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Anhydrid der cis-3-Äthyliden-Δ^4-tetrahydrophthalsäure und Anilin (FARMER, WARREN, *Soc.* **1929**, 908). — Schuppen. F: 174°.

Diacetylendicarbonsäure-dianilid $C_{18}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C \vdots C \cdot C \vdots C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Über Giftwirkung vgl. STRAUS, VOSS, *B.* **59**, 1685.

Phthalsäure-monoanilid, N-Phenyl-phthalamidsäure, Phthalanilsäure $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 311; E I 215). *B.* Beim Erhitzen von Phthalonsäure-anilid-(2) über den Schmelzpunkt (KURODA, PERKIN, *Soc.* **123**, 2107). — Zur Umwandlung in Phthalanil durch Alkohol (H 311) unter verschiedenen Bedingungen vgl. SHERRILL, SCHAEFFER, SHOYER, *Am. Soc.* **50**, 477.

Phthalsäure-dianilid, N.N'-Diphenyl-phthalamid, Phthalanilid $C_{20}H_{16}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO)_2C_6H_4$ (H 312). *B.* Aus 3.3-Dichlor-phthalid und Anilin in Benzol (OTT, *A.* **392** [1912], 255, 282). Bildet sich neben anderen Produkten bei der Einw. saurer Dämpfe auf 3-Phenylimino-phthalid (SHERRILL, SCHAEFFER, SHOYER, *Am. Soc.* **50**, 480). — F: 253—255° (DANN, Mitarb., *Soc.* **1933**, 17).

Phthalsäure-anilid-carbäthoxyamid, N-Phenyl-N'-carbäthoxy-phthalamid $C_{17}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Neben Phthalanil bei kurzem Erhitzen von Phthalyldiurethan (E II **9**, 602) mit Anilin auf 100° (BASTERFIELD, WOODS, WHELEN, *Am. Soc.* **49**, 2947). — Nadeln. F: 225°.

Phthalsäure-bis-methylanilid, N.N'-Dimethyl-phthalanilid $C_{22}H_{20}O_2N_2 = [C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO]_2C_6H_4$ (H 313). *B.* Beim Erhitzen von Methylanilin und Phthalsäureanhydrid auf 180—200° (KUHN, JACOB, FURTER, *A.* **455**, 267). — Krystalle (aus Alkohol). F: 186,5° (korr.).

4.6-Dichlor-isophthalsäure-dianilid $C_{20}H_{14}O_2N_2Cl_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO)_2C_6H_2Cl_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4.6-Dichlor-isophthalsäure-dichlorid mit Anilin (POLLAK, RUDICH, *M.* **43**, 221). — F: 205°.

Terephthalsäure-dianilid $C_{20}H_{16}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus Terephthalylchlorid und Anilin in Xylol, zuletzt auf dem Wasserbad (ROSENMUND, ZETZSCHE, *B.* **54**, 2892). — Nadeln (aus Acetessigester oder Nitrobenzol). F: 334—337° (unkorr.). Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Terephthalsäure-bis-methylanilid $C_{22}H_{20}O_2N_2 = [C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO]_2C_6H_4$. *B.* Aus Terephthalylchlorid beim Kochen mit Methylanilin in Toluol oder beim Erhitzen mit Dimethylanilin auf 198—215° (BOGERT, NISSON, *Pr. nation. Acad. USA.* **10**, 423, 424; *C.* **1925** I, 61). — Hellgelbe Prismen (aus Toluol). F: 212—213° (korr.). — Wird durch siedende konzentrierte Salzsäure in Terephthalsäure und Methylanilin gespalten. Reagiert nicht mit siedendem Acetanhydrid.

Terephthalsäure-bis-diphenylamid $C_{32}H_{24}O_2N_2 = [(C_6H_5)_2N \cdot CO]_2C_6H_4$. *B.* Beim Erwärmen von Terephthalylchlorid und Diphenylamin in Xylol auf dem Wasserbad (ROSENMUND, ZETZSCHE, *B.* **54**, 2893). — Nadeln (aus Xylol). Sintert bei 268°; F: 272—273° (unkorr.; Zers.). Löslich in Benzol-Kohlenwasserstoffen, Nitrobenzol und Acetessigester, schwer löslich in anderen Lösungsmitteln.

Phenylmalonsäure-dianilid $C_{21}H_{18}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO)_2CH \cdot C_6H_5$ (H 313). Gibt beim Erhitzen auf 250—350° bei ca. 15 mm Druck 2.4-Dioxy-3-phenyl-chinolin, geringere Mengen Anilin und sehr wenig Phenylessigsäure-anilid (BAUMGARTEN, KÄRGEL, *B.* **60**, 835). Erhitzt man anfangs unter Atmosphärendruck auf 250—290° und anschließend unter 15 mm Druck auf über 300°, so entsteht außerdem 4-Anilino-2-oxy-3-phenyl-chinolin (B., K.).

Homophthalsäure-dianilid $C_{21}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 3-Chlor-isocumarin mit überschüssigem Anilin in Benzol (DAVIES, POOLE, *Soc.* **1928**, 1619). — Nadeln (aus Alkohol). F: 231,5°. Wird beim Schütteln oder Reiben elektrisch.

4-Trichlormethyl-phthalsäure-dianilid $C_{21}H_{15}O_2N_2Cl_3 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO)_2C_6H_3 \cdot CCl_3$. *B.* Eine Verbindung, der wahrscheinlich diese Konstitution zukommt, entsteht aus 3.3-Dichlor-5-trichlormethyl-phthalid (Syst. Nr. 2463) und Anilin in Benzol (PERKIN, STONE, *Soc.* **127**, 2296). — Nadeln (aus Alkohol). F: 220°. Schwer lölich in Alkohol.

*H 315, Z. 21—23 v. o. Der Artikel β-***Benzal-glutarsäure-monoanilid** *ist zu streichen.*

Monoanilid der cis-1-Methyl-1-benzyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) $C_{19}H_{19}O_3N =$ $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot HC \diagdown C(CH_3) \diagup$ / $HO_2C \cdot HC \diagup \diagdown CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Anhydrid der cis-1-Methyl-1-benzyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) und Anilin (BIRCH, THORPE, *Soc.* **121**, 1833). — Tafeln (aus Alkohol). F: 152°.

Dianilid der trans-1-Methyl-1-benzyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) $C_{25}H_{24}O_2N_2 =$ $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot HC \diagdown C(CH_3) \diagup$ / $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot HC \diagup \diagdown CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus trans-1-Methyl-1-benzyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) über das Chlorid (BIRCH, THORPE, *Soc.* **121**, 1832). — Flockige Masse (aus Alkohol). F: 245°.

Naphthalin-dicarbonsäure-(1.8)-dianilid, Naphthalsäure-dianilid $C_{24}H_{18}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO)_2C_{10}H_6$. *B.* Aus Naphthalsäure-dichlorid und überschüssigem Anilin in Benzol (DAVIES, LEEPER, *Soc.* **1927**, 1127). — Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens unter Zersetzung zwischen 250° und 282°. Schwer löslich in niedrigsiedenden organischen Lösungsmitteln.

Naphthalsäure-bis-methylanilid $C_{26}H_{22}O_2N_2 = [C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO]_2C_{10}H_6$. *B.* Bei der Einw. von Dimethylanilin auf Naphthalsäure-dichlorid in Benzol, neben viel Naphthalsäureanhydrid (DAVIES, LEEPER, *Soc.* **1927**, 1125, 1127). — Prismen (aus Nitrobenzol). F: 245—246°.

Diphenyl-dicarbonsäure-(2.2')-dianilid, Diphensäure-dianilid $C_{26}H_{20}O_2N_2 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4-]_2$. *B.* Aus Diphensäure-dichlorid und Anilin in Äther oder Benzol (ROBERTS, JOHNSON, *Am. Soc.* **47**, 1400). — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 229—230°.

Diphensäure-bis-[phenylimino-äthyläther] $C_{30}H_{28}O_2N_2 = [C_6H_5 \cdot N : C(O \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_4-]_2$. *B.* Aus Diphensäure-bis-phenylimidchlorid und absol. Alkohol, zuletzt bei 70° (ROBERTS, JOHNSON, *Am. Soc.* 47, 1400). — Prismen. F: 216—217°.

Diphensäure-bis-[phenylimino-(β-diäthylamino-äthyl)-äther] $C_{38}H_{46}O_2N_2 = [(C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4-]_2$. *B.* Das Dihydrochlorid entsteht aus Diphensäure-bis-phenylimidchlorid und β-Diäthylamino-äthylalkohol in Benzol (ROBERTS, JOHNSON, *Am. Soc.* 47, 1400). — Öl. — Über pharmakologisches Verhalten vgl. R., J., *Am. Soc.* **47**, 1401. — $C_{38}H_{46}O_2N_2 + 2\,HCl$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Benzol und Äther.

Diphensäure-bis-phenylimidchlorid $C_{26}H_{18}N_2Cl_2 = [C_6H_5 \cdot N:CCl \cdot C_6H_4-]_2$. *B.* Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf Diphensäure-dianilid bei 130—140° (ROBERTS, JOHNSON, *Am. Soc.* **47**, 1400). — Prismen (aus Ligroin oder Benzol). F: 116—117°. Löslich in Benzol und Ligroin. — Bei Versuchen zur Überführung in Diphenyl-dialdehyd-(2.2') durch Reduktion mit Zinn(II)-chlorid und nachfolgende Hydrolyse entstand Diphensäure-dianilid.

Diphensäure-bis-[N.N'-diphenyl-amidin], Tetraphenyldiphenamidin $C_{38}H_{30}N_4 = [C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4-]_2$. *B.* Aus Diphensäure-bis-phenylimidchlorid und Anilin in Benzol oder Äther (ROBERTS, JOHNSON, *Am. Soc.* **47**, 1400). — Nadeln (aus Alkohol). F: 217° bis 218°. Unlöslich in Wasser, Ligroin, Äther, Chloroform und Benzol.

dl-6.6'-Dinitro-diphensäure-dianilid $C_{26}H_{18}O_6N_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2)-]_2$. Krystalle. F: 232—234° (Zers.) (KENNER, STUBBINGS, *Soc.* **119**, 599).

Diphenyl-dicarbonsäure-(2.3')-dianilid $C_{26}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diphenyl-dicarbonsäure-(2.3') über das Chlorid (MAYER, FREITAG, *B.* **54**, 355). — Stäbchen (aus Alkohol). F: 219—220°.

Linksdrehendes α.α′-Diphenyl-bernsteinsäure-monoanilid $C_{22}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Spaltung von dl-α.α′-Diphenyl-bernsteinsäure-monoanilid (E I 217) mit Hilfe von Chinin in Alkohol; das Chininsalz des linksdrehenden Anilids ist schwerer löslich; Umsetzung der Mutterlaugen mit Cinchonin ergibt das Cinchoninsalz der rechtsdrehenden Form (WREN, BURROWS, *Soc.* **125**, 1935). Aus linksdrehendem α.α′-Diphenylbernsteinsäure-anhydrid und Anilin in Benzol (WREN, WRIGHT, *Soc.* **1929**, 140). — Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei ca. 187°, schmilzt bei ca. 193—194° (Zers.), erstarrt wieder und schmilzt erneut bei 224—226° (WREN, B.). $[\alpha]_D^{10,5}$: —338,2° (Aceton; c = 1,2); $[\alpha]_D^{15}$: —350,3° (Alkohol; c = 1,2) (WREN, B.). — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in dl-α.α′-Diphenylbernsteinsäure-anil über (WREN, B.). Beim Kochen mit alkoh. Salzsäure oder beim Erwärmen mit Acetylchlorid auf 40° entsteht linksdrehendes α.α′-Diphenyl-bernsteinsäure-anil (WREN, B.).

Rechtsdrehendes α.α′-Diphenyl-bernsteinsäure-monoanilid $C_{22}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gleicht der linksdrehenden Form; $[\alpha]_D^{13}$: +337,8° (Aceton; c = 1,2) (WREN, BURROWS, *Soc.* **125**, 1935).

dl-α.α′-Diphenyl-bernsteinsäure-monoanilid $C_{22}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$ (E I 217). Läßt sich mit Hilfe von Chinin und Cinchonin in die optisch-aktiven Komponenten spalten (WREN, BURROWS, *Soc.* **125**, 1935).

Monoanilid der niedrigerschmelzenden inaktiven α.β-Diphenyl-glutarsäure [1]) $C_{23}H_{21}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Anhydrid der niedrigerschmelzenden inaktiven α.β-Diphenyl-glutarsäure (Syst. Nr. 2483) und Anilin in siedendem Benzol (AVERY, MACLAY, *Am. Soc.* **51**, 2835). — Nadeln oder Stäbchen (aus 50%igem Alkohol). F: 201—202°.

Stilben-dicarbonsäure-(2.2′)-dianilid $C_{28}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Stilben-dicarbonsäure-(2.2′)-dichlorid (E II **9**, 677) mit Anilin in Benzol (RUGGLI, MEYER, *Helv.* **5**, 53). — Krystalle (aus Pyridin). F: 299°. Löslich in heißem Pyridin und Anilin, schwer löslich in den meisten anderen Lösungsmitteln. — Entfärbt Permanganat in kaltem Pyridin. Gibt mit Chlor in kaltem Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff ein amorphes Produkt.

Stilben-dicarbonsäure-(2.2′)-bis-methylanilid $C_{30}H_{26}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Stilben-dicarbonsäure-(2.2′)-dichlorid und Methylanilin in Benzol, zuletzt auf dem Wasserbad (RUGGLI, MEYER, *Helv.* **5**, 54). — Krystalle (aus Alkohol). F: 175°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol, Pyridin, Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Äther, fast unlöslich in Wasser. — Entfärbt Permanganat in Pyridin.

β-Truxinsäure-monoanilid, inaktive β-Truxinanilidsäure $C_{24}H_{21}O_3N =$

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot HC{-}CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ \quad | \qquad | \\ C_6H_5\cdot HC{-}CH\cdot CO_2H \end{array}$$

(H 316) [2]). *B.* Aus β-Truxinsäure-anhydrid und Anilin in wenig Benzol (STOERMER, LACHMANN, *B.* **59**, 647). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 210° (Zers.) bei raschem Erhitzen. Löslich in Alkohol und Aceton, schwerer löslich in Äther und Benzol. — Bei langsamem Erhitzen auf 200° entsteht β-Truxinsäure-anil. Beim Einleiten von Stickoxyden in eine Lösung von β-Truxinsäure-monoanilid in Eisessig bildet sich β-Truxinsäure-mono-nitrosoanilid (S. 311). Läßt sich sehr schwer verseifen. — Natriumsalz. Blättchen. Schwer löslich. — Kaliumsalz. Sehr schwer löslich. — Bariumsalz. Fast unlöslich in Wasser.

Anilid des höherschmelzenden β-Truxinsäure-mono-l-menthylesters, d-β-Truxinmenthylestersäure-anilid $C_{34}H_{39}O_3N =$

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot HC{-}CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ \quad | \qquad | \\ C_6H_5\cdot HC{-}CH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19} \end{array}$$

B. Aus höherschmelzendem β-Truxinsäure-mono-l-menthylester (E II **9**, 680) durch Überführung in das Natriumsalz und nachfolgende Umsetzung mit Thionylchlorid und mit Anilin in Benzol (STOERMER, LACHMANN, *B.* **59**, 648). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 171°. $[\alpha]_D^{20}$: —63° (Aceton; c = 3). — Liefert beim Erwärmen mit 15%iger alkoholischer Kalilauge inaktives β-Truxinsäure-monoanilid (s. o.).

Inaktives β-Truxinsäure-monomethylanilid, inaktive β-Truxinmethylanilidsäure $C_{25}H_{23}O_3N =$

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot HC{-}CH\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5 \\ \quad | \qquad | \\ C_6H_5\cdot HC{-}CH\cdot CO_2H \end{array}$$

B. Aus β-Truxinsäure-anhydrid und Methylanilin in wenig Benzol (STOERMER, LACHMANN, *B.* **59**, 647). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 188—188,5°. Löslich in Alkohol und Aceton, sehr schwer löslich in Äther. — Schwer verseifbar.

---

[1]) Das H 315 beschriebene α.β-Diphenyl-glutarsäure-monoanilid (F: 230—232°) entspricht der höherschmelzenden inaktiven α.β-Diphenyl-glutarsäure (E II **9**, 671).

[2]) Konfiguration der β-Truxinsäure s. E II **9**, 679.

Rechtsdrehendes β-Truxinsäure-monomethylanilid[1], d-β-Truxinmethylanilidsäure $C_{25}H_{23}O_3N = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot HC\text{—}CH\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot HC\text{—}CH\cdot CO_2H \end{array}$. *B.* Beim Erwärmen der folgenden Verbindung mit 15%iger alkoholischer Kalilauge (STOERMER, LACHMANN, *B.* **59**, 645, 649). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt im vorgewärmten Bad bei 167—168°, bei langsamem Erhitzen erst bei 182—185°. $[\alpha]_D^{21}$: +16,0° (Aceton; c = 4).

Methylanilid des höherschmelzenden β-Truxinsäure-mono-l-menthylesters, Methylanilid der d-β-Truxinmenthylestersäure $C_{35}H_{41}O_3N = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot HC\text{—}CH\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot HC\text{—}CH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19} \end{array}$. *B.* Aus höherschmelzendem β-Truxinsäure-mono-l-menthylester durch Umsetzung des Natriumsalzes mit Thionylchlorid in siedendem Benzol und Kochen des erhaltenen Chlorids mit Methylanilin in Toluol (STOERMER, LACHMANN, *B.* **59**, 649). — Nadeln (aus Alkohol). F: 108—109°. $[\alpha]_D^{21}$: —22,9° (Aceton; c = 1,8). Löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Benzol und Toluol. — Liefert beim Erwärmen mit 15%iger alkoholischer Kalilauge rechtsdrehendes β-Truxinsäure-monomethylanilid.

β-Truxinsäure-bis-methylanilid $C_{32}H_{30}O_2N_2 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot HC\text{—}CH\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot HC\text{—}CH\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von rechtsdrehendem oder inaktivem β-Truxinsäure-monomethylanilid mit Thionylchlorid in Benzol und folgenden Versetzen mit Methylanilin (STOERMER, LACHMANN, *B.* **59**, 649). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 180°.

ζ-Truxinsäure-a-anilid, ζ-Truxin-a-anilidsäure $C_{24}H_{21}O_3N$, Formel I[2]). Zur Konstitution vgl. STOERMER, KLOCKMANN, *B.* 58, 1170. — *B.* Beim Erwärmen von ζ-Truxinsäureanhydrid mit Anilin und wenig Alkohol auf dem Wasserbad (ST., KL., *B.* 58, 1173). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 214°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig. — Eine Lösung von ζ-Truxinsäure-a-anilid in Eisessig liefert beim Einleiten nitroser Gase ζ-Truxinsäure-a-nitrosoanilid. Liefert beim Kochen mit Eisessig ζ-Truxinsäure-anil (Syst. Nr. 3226). Wird bei längerem Aufbewahren mit 40%iger alkoholischer Kalilauge nicht verändert; bei 5-stdg. Kochen entsteht δ-Truxinsäure. Gibt bei der Veresterung mit Diazomethan in Methanol oder mit Dimethylsulfat und Soda ζ-Truxinsäure-b-methylester-a-anilid, mit methylalkoholischer Salzsäure dagegen ζ-Truxinsäure-a-methylester-b-anilid. — Natriumsalz. Ölig.

ζ-Truxinsäure-b-anilid, ζ-Truxin-b-anilidsäure $C_{24}H_{21}O_3N$, Formel II[3]). Zur Konstitution vgl. STOERMER, KLOCKMANN, *B.* 58, 1170. — *B.* Bei kurzem Behandeln von ζ-Truxinsäure-anil mit kalter 40%iger alkoholischer Kalilauge, neben wenig δ-Truxinsäure-monoanilid (ST., KL., *B.* 58, 1173). Beim Aufbewahren von ζ-Truxinsäure-b-methylester-a-anilid mit kalter 40%iger alkoholischer Kalilauge, neben δ-Truxinsäure-monoanilid (ST., KL., *B.* 58, 1174). — Nadeln (aus Epichlorhydrin). F: 237° (Zers.). Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Beim Eintragen des feingepulverten Natriumsalzes in eine mit N_2O_3 gesättigte Eisessig-Lösung entsteht ζ-Truxinsäure-b-nitrosoanilid. Geht bei längerem Kochen mit Eisessig in ζ-Truxinsäure-anil über. Liefert beim Aufbewahren mit 40%iger alkoholischer Kalilauge δ-Truxinsäure-monoanilid. — Natriumsalz. Nadeln. Sehr schwer löslich.

I. (C_6H_5, H, H, H; H, CO_2H; C_6H_5, $CO\cdot NH\cdot C_6H_5$)

II. (C_6H_5, H, H, H; H, $CO\cdot NH\cdot C_6H_5$; C_6H_5, CO_2H)

ζ-Truxinsäure-b-methylester-a-anilid, ζ-Truxin-a-anilidsäure-b-methylester $C_{25}H_{23}O_3N = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot HC\text{—}CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot HC\text{—}CH\cdot CO_2\cdot CH_3 \end{array}$. Zur Konstitution vgl. STOERMER, KLOCKMANN, *B.* 58, 1166, 1170. — *B.* Aus ζ-Truxinsäure-b-methylester-a-chlorid (E II **9**, 682) und Anilin (ST., KL., *B.* 58, 1177). Beim Behandeln von ζ-Truxinsäure-a-anilid mit Diazomethan in Methanol oder mit Dimethylsulfat und Soda (ST., KL., *B.* 58, 1174). — Nadeln (aus Eisessig oder Aceton). F: 234°. Schwer löslich in Methanol, sehr schwer in Äther, unlöslich in Benzol. — Beim Einleiten von Stickoxyden in eine Lösung von ζ-Truxinsäure-b-methylester-a-anilid in Eisessig entsteht ζ-Truxinsäure-b-methylester-a-nitrosoanilid. Liefert beim Aufbewahren mit 40%iger alkoholischer Kalilauge δ-Truxinsäure-monoanilid und ζ-Truxinsäure-b-anilid.

---

[1]) Entspricht sterisch dem höherschmelzenden β-Truxinsäure-mono-l-menthylester (E II **9**, 680). Über ein dem niedrigerschmelzenden β-Truxinsäure-mono-l-menthylester (E II **9**, 680) entsprechendes β-Truxinsäure-monomethylanilid vgl. STOERMER, LACHMANN, *B.* **59**, 645.

[2]) Konfiguration des entsprechenden Amids s. E II **9**, 682.

[3]) Konfiguration des entsprechenden Amids s. E II **9**, 683.

ζ-Truxinsäure-a-methylester-b-anilid, ζ-Truxin-b-anilidsäure-a-methylester $C_{25}H_{23}O_3N$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC—CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot HC—CH\cdot CO_2\cdot CH_3 \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. STOERMER, KLOCKMANN, *B.* 58, 1165, 1170. — *B.* Beim Behandeln von ζ-Truxinsäure-a-methylester-b-chlorid mit Anilin (ST., KL., *B.* 58, 1177). Aus ζ-Truxinsäure-b-anilid durch Behandeln mit methylalkoholischer Salzsäure, durch Einw. von Diazomethan in Methanol oder von Dimethylsulfat und Soda (ST., KL., *B.* 58, 1174). Beim Kochen von ζ-Truxinsäure-anil mit gesättigter methylalkoholischer Salzsäure (ST., KL., *B.* 58, 1174). — Krystalle (aus Eisessig oder Aceton). F: 244°. Löslich in Methanol, sehr schwer löslich in Benzol. — Beim Einleiten von Stickoxyden in eine Lösung von ζ-Truxinsäure-a-methylester-b-anilid in Eisessig entsteht ζ-Truxinsäure-a-methylester-b-nitrosoanilid (ST., KL., *B.* 58, 1175). Liefert beim Aufbewahren mit kalter 40%iger alkoholischer Kalilauge δ-Truxinsäure-monoanilid und ζ-Truxinsäure-b-anilid (ST., KL., *B.* 58, 1174).

ζ-Truxinsäure-dianilid $C_{30}H_{26}O_2N_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC—CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot HC—CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von ζ-Truxinsäure-dichlorid (E II 9, 682) mit Anilin in Benzol (STOERMER, SCHOLTZ, *B.* 54, 94). — Krystalle. F: 285°. Löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther und Benzol.

δ-Truxinsäure-monoanilid, δ-Truxinanilidsäure $C_{24}H_{21}O_3N$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC—CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot HC—CH\cdot CO_2H \end{matrix}$ [1]). *B.* Beim Erhitzen von δ-Truxinsäure mit überschüssigem Anilin auf 160—170°, neben δ-Truxinsäure-dianilid (STOERMER, KLOCKMANN, *B.* 58, 1173). Bei kurzem Kochen von δ-Truxinsäure-dianilid mit 30%iger alkoholischer Kalilauge (ST., BACHÉR, *B.* 55, 1881). Entsteht aus ζ-Truxinsäure-b-anilid, aus ζ-Truxinsäure-b-methylester-a-anilid, aus ζ-Truxinsäure-a-methylester-b-anilid und aus ζ-Truxinsäure-anil beim Aufbewahren mit kalter 40%iger alkoholischer Kalilauge (ST., KL., *B.* 58, 1173, 1174). — Krystalle (aus Alkohol). F: 225° (ST., B.; ST., KL.). — Wird beim Aufbewahren mit 40%iger alkoholischer Kalilauge nicht verändert (ST., KL.). Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 150° ζ-Truxinsäure-anil (ST., KL.).

δ-Truxinsäure-dianilid $C_{30}H_{26}O_2N_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC—CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot HC—CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von δ-Truxinsäure mit überschüssigem Anilin auf 160—170°, neben δ-Truxinsäure-monoanilid (STOERMER, KLOCKMANN, *B.* 58, 1173). Beim Behandeln von δ-Truxinsäure-dichlorid mit 4 Mol Anilin in Äther (ST., BACHÉR, *B.* 55, 1881). — Krystalle (aus Eisessig). F: 283° (ST., B.). Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln (ST., B.). — Liefert bei kurzem Kochen mit 30%iger alkoholischer Kalilauge δ-Truxinsäure-monoanilid, nach 1-stdg. Kochen erfolgt vollständige Verseifung (ST., B.).

dl-Neotruxinsäure-dianilid $C_{30}H_{26}O_2N_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC—CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot HC—CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ [2]). *B.* Beim Schütteln von dl-Neotruxinsäure-dichlorid (E II 9, 685) mit 4 Mol Anilin in Benzol (STOERMER, BACHÉR, *B.* 55, 1876). — Krystalle (aus Eisessig). F: 226—227°. Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.

d-Neotruxinsäure-dianilid $C_{30}H_{26}O_2N_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC—CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot HC—CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (STOERMER, BACHÉR, *B.* 55, 1878). — Schuppen (aus Eisessig). F: 226—227°. Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{17}$: —53,2° (Aceton; c = 1,7).

α-Truxillsäure-monoanilid, α-Truxillanilidsäure $C_{24}H_{21}O_3N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot HC{<}{\begin{matrix} CH(C_6H_5) \\ CH(C_6H_5) \end{matrix}}{>}CH\cdot CO_2H$ [3]).

a) ***Inaktive Form, dl-α-Truxillanilidsäure*** $C_{24}H_{21}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_4H_4(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Neben α-Truxillsäure-dianilid und α-Truxillsäure bei der Umsetzung von extramolekularem α-Truxillsäure-anhydrid (E II 9, 686) mit Anilin in siedendem Benzol (STOERMER, *B.* 56, 1687). — Nadeln (aus 70%igem Alkohol). F: 235°. 100 g Eisessig lösen bei 20° 0,558 g; leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. —

[1]) Konfiguration von δ-Truxinsäure s. E II 9, 684.
[2]) Konfiguration von Neotruxinsäure s. E II 9, 685.
[3]) Konfiguration von α-Truxillsäure s. E II 9, 686.

Läßt sich mit Hilfe von Strychnin und Brucin in Methylal oder 80%igem Alkohol in die optischen Antipoden zerlegen. Wird beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 170° zu α-Truxillsäure verseift (ST., *B.* **56**, 1689). Gibt beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 200° γ-Truxillsäure-anil (ST., *B.* **56**, 1693).

Methylester $C_{25}H_{23}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_4H_4(C_6H_5)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von inakt. α-Truxillanilidsäure mit Dimethylsulfat und Sodalösung (STOERMER, *B.* **56**, 1687). — Nadeln (aus Alkohol). F: 173°. Löslich in Aceton und Benzol, unlöslich in Ligroin.

Äthylester $C_{26}H_{25}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_4H_4(C_6H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von inakt. α-Truxillanilidsäure mit alkoh. Salzsäure (STOERMER, *B.* **56**, 1687). — Nadeln (aus 80%igem Alkohol). F: 151,5°. Löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, unlöslich in Ligroin.

Chlorid $C_{24}H_{20}O_2NCl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_4H_4(C_6H_5)_2\cdot COCl$. *B.* Beim Erwärmen von inakt. α-Truxillanilidsäure mit Thionylchlorid in Benzol (STOERMER, *B.* **56**, 1687). — Krystalle (aus Benzol). F: 168° (Zers.). Löslich in Benzol und Aceton, unlöslich in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff.

Amid $C_{24}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_4H_4(C_6H_5)_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von inaktivem α-Truxillanilidsäure-chlorid in Benzol (STOERMER, *B.* **56**, 1688). — Krystalle (aus Eisessig). F: 244°. Löslich in Aceton, Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroin und Äther.

b) ***Linksdrehende Form, l-α-Truxillanilidsäure*** $C_{24}H_{21}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_4H_4(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Form mit Hilfe von Strychnin in Methylal oder 80%igem Alkohol; das Salz der linksdrehenden Form ist schwer löslich, die Mutterlaugen geben mit Brucin das Brucinsalz der rechtsdrehenden Form (STOERMER, *B.* **56**, 1688). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 205°. $[\alpha]_D^{19}$: —23,0° (Aceton; c = 5). 100 g Eisessig lösen bei 20° 2,538 g. — Wird beim Erhitzen mit konz. Ammoniak oder konz. Salzsäure auf dem Wasserbad nicht verändert. — Strychninsalz. Nadeln (aus Methylal). F: 162° (Zers.).

Methylester $C_{25}H_{23}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_4H_4(C_6H_5)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von l-α-Truxillanilidsäure mit Dimethylsulfat und Sodalösung (STOERMER, *B.* **56**, 1689). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 176°. $[\alpha]_D^{20}$: —22,4° (Aceton; c = 3,3).

Amid $C_{24}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_4H_4(C_6H_5)_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus l-α-Truxillanilidsäure über das Chlorid (STOERMER, *B.* **56**, 1689). — Krystalle (aus Eisessig). F: 233°. $[\alpha]_D^{20}$: —28,8° (Aceton; c = 1,4).

c) ***Rechtsdrehende Form, d-α-Truxillanilidsäure*** $C_{24}H_{21}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_4H_4(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* s. o. bei der linksdrehenden Form. — Wurde nicht optisch rein erhalten. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 205° (STOERMER, *B.* **56**, 1688). $[\alpha]_D^{20}$: +21,8° (Aceton; c = 3,3). 100 g Eisessig lösen bei 20° 2,538 g. — Wird beim Erhitzen mit konz. Ammoniak oder konz. Salzsäure auf dem Wasserbad nicht verändert. — Brucinsalz. Krystalle (aus Methylal). F: 159° (Zers.).

Äthylester $C_{26}H_{25}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_4H_4(C_6H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus d-α-Truxillanilidsäure und alkoh. Salzsäure (STOERMER, *B.* **56**, 1689). — F: 153°. $[\alpha]_D^{20}$: +18,8° (Aceton; c = 4,5).

Chlorid $C_{24}H_{20}O_2NCl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_4H_4(C_6H_5)_2\cdot COCl$. *B.* Beim Erwärmen von d-α-Truxillanilidsäure mit Thionylchlorid in Benzol (STOERMER, *B.* **56**, 1689). — Nicht ganz rein erhalten. Krystalle (aus Benzol). F: 135°. $[\alpha]_D^{20}$: +12,4° (Aceton; c = 4).

α-Truxillsäure-dianilid $C_{30}H_{26}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_6H_5)}{CH(C_6H_5)}>CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (vgl. S. 179 Anm. 3). *B.* s. bei inaktivem α-Truxillsäure-monoanilid (S. 179). Entsteht ferner beim Behandeln von inaktivem oder rechtsdrehendem α-Truxillanilidsäure-chlorid mit Anilin in Benzol (STOERMER, *B.* **56**, 1687, 1689). — Krystalle (aus starker Essigsäure). F: 286°. — Wird durch rauchende Salzsäure im Rohr bei 170° zu α-Truxillsäure verseift. Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 120° ein bei ca. 203° schmelzendes Gemisch von α- und γ-Truxillsäure-monoanilid.

γ-Truxillsäure-monoanilid, γ-Truxillanilidsäure $C_{24}H_{21}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_6H_5)}{CH(C_6H_5)}>CH\cdot CO_2H$ [1]).

a) ***Inaktive Form, dl-γ-Truxillanilidsäure*** $C_{24}H_{21}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_4H_4(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$ (H 316). *B.* Aus γ-Truxillsäure-anhydrid und Anilin in siedendem Alkohol (STOERMER, *B.* **56**, 1691). — F: 228° (ST.). 100 g Eisessig lösen bei 17° 0,628 g; leicht löslich in Alkohol und Aceton, löslich in Chloroform, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. Läßt sich mit Hilfe von

[1]) Konfiguration von γ-Truxillsäure s. E II **9**, 687.

Cinchonin in die optischen Antipoden spalten (ST., *B.* **56**, 1693). Beim Einleiten von Stickoxyden in Eisessig entsteht γ-Truxillsäure-mononitrosoanilid (ST., FRETWURST, *B.* **58**, 2725). Gibt beim Erwärmen mit Acetylchlorid auf 60° oder beim Erhitzen mit Natriumacetat und Acetanhydrid auf 200° oder auch für sich auf 240° γ-Truxillsäure-anil (ST., *B.* **56**, 1690, 1693). — Natriumsalz. Krystalle. Sehr schwer löslich in Sodalösung (ST., *B.* **56**, 1692).

Methylester $C_{25}H_{23}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_4H_4(C_6H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dl-γ-Truxillanilidsäure und Dimethylsulfat in Sodalösung (STOERMER, *B.* **56**, 1692). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 184,5°. Sehr leicht löslich in Aceton, Benzol, Äther und Eisessig, löslich in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in Ligroin. — Gibt bei der Verseifung ein bei ca. 203° schmelzendes Gemisch von α- und γ-Truxillsäure-monoanilid.

Äthylester $C_{26}H_{25}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_4H_4(C_6H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von dl-γ-Truxillanilidsäure mit alkoh. Salzsäure oder mit Diäthylsulfat und Sodalösung (STOERMER, *B.* **56**, 1692). Beim Erhitzen des Chlorids (s. u.) mit Alkohol (ST.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 202°. Sehr leicht löslich in Aceton, Benzol, Äther und Eisessig, löslich in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in Ligroin. — Verhält sich bei der Verseifung analog dem Methylester.

Propylester $C_{27}H_{27}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_4H_4(C_6H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln der Säure mit Propylalkohol und Chlorwasserstoff (STOERMER, *B.* **56**, 1692). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 172°. Sehr leicht löslich in Aceton, Benzol, Äther und Eisessig, löslich in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Ligroin. — Verhält sich bei der Verseifung analog dem Methylester.

Chlorid $C_{24}H_{20}O_2NCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_4H_4(C_6H_5)_2 \cdot COCl$. *B.* Beim Erwärmen von dl-γ-Truxillanilidsäure mit Thionylchlorid in Benzol (STOERMER, *B.* **56**, 1692). — Nadeln (aus Benzol). F: 156°. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, löslich in Benzol, unlöslich in Petroläther.

Amid $C_{24}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_4H_4(C_6H_5)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung des Chlorids in Benzol (STOERMER, *B.* **56**, 1692). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 255°. Löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Benzol und Petroläther.

b) ***Rechtsdrehende Form, d-γ-Truxillanilidsäure*** $C_{24}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_4H_4(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Spaltung der inaktiven Form mit Hilfe von Cinchonin in absol. Alkohol; das Salz der rechtsdrehenden Form ist schwer löslich, das der linksdrehenden Form bleibt in Lösung (STOERMER, *B.* **56**, 1693). — Nadeln (aus Äther + Ligroin oder verd. Alkohol). F: 228°. 100 g Eisessig lösen bei 17° 1,181 g; sehr leicht löslich in Aceton und Alkohol, leicht in Äther und Chloroform, löslich in heißem Wasser, unlöslich in Benzol und Ligroin. $[\alpha]_D^{21}$: +48,7° (Aceton; c = 3). — Wird durch längeres Kochen mit konz. Ammoniak oder mit konz. Salzsäure nicht verändert. — Die Lösungen des Natriumsalzes und des Kaliumsalzes erstarren gallertartig. — Cinchoninsalz. Nadeln (aus Alkohol oder Aceton). F: 247° (Zers.) (ST., *B.* **56**, 1693).

Äthylester $C_{26}H_{25}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_4H_4(C_6H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von d-γ-Truxillanilidsäure mit alkoh. Salzsäure (STOERMER, *B.* **56**, 1694). — Nadeln (aus Aceton + Ligroin). F: 206°. $[\alpha]_D^{18}$: +25,2° (Aceton; c = 2,5).

Amid $C_{24}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_4H_4(C_6H_5)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus der Säure über das Chlorid (STOERMER, *B.* **56**, 1695). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 253°. $[\alpha]_D^{19}$: +35,6° (Aceton; c = 1,6).

c) ***Linksdrehende Form, l-γ-Truxillanilidsäure*** $C_{24}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_4H_4(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$. *B.* s. o. bei der rechtsdrehenden Form. — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 228° (STOERMER, *B.* **56**, 1694). $[\alpha]_D^{23}$: —49,5° (Aceton; c = 4,5). 100 g Eisessig lösen bei 17° 1,181 g. — Wird durch längeres Kochen mit konz. Ammoniak oder mit konz. Salzsäure nicht verändert. — Die Lösungen des Natriumsalzes und des Kaliumsalzes erstarren gallertartig. — Cinchoninsalz. Krystallmasse (aus Alkohol). F: 112° (Zers.).

Methylester $C_{25}H_{23}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_4H_4(C_6H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus l-γ-Truxillanilidsäure beim Behandeln mit Dimethylsulfat in Sodalösung (STOERMER, *B.* **56**, 1694). — Nadeln (aus Methanol). F: 202°. $[\alpha]_D^{18}$: —38,6° (Aceton; c = 5).

Chlorid $C_{24}H_{20}O_2NCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_4H_4(C_6H_5)_2 \cdot COCl$. *B.* Beim Erwärmen von l-γ-Truxillanilidsäure mit Thionylchlorid in Benzol (STOERMER, *B.* **56**, 1695). — Nadeln. F: 164° (Zers.). $[\alpha]_D^{19}$: —9,5° (Aceton; c = 3).

γ-Truxillsäure-dianilid $C_{30}H_{26}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot HC{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_6H_5)}{CH(C_6H_5)}}{>}CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (vgl. S. 180 Anm.) (H 316). *B.* Beim Behandeln von γ-Truxillsäure-dichlorid (E I **9**, 416) oder von linksdrehendem oder inaktivem γ-Truxillanilidsäure-chlorid mit Anilin in Benzol (STOERMER, *B.* **56**, 1693, 1695). — Nadeln (aus starker Essigsäure). F: 267,5°. Löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer löslich in Chloroform und Benzol, unlöslich in Petroläther.

Dinitro-γ-truxillsäure-monoanilid, Dinitro-γ-truxillanilidsäure $C_{24}H_{19}O_7N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_{16}H_{12}(NO_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Dinitro-γ-truxillsäure-anhydrid (Syst. Nr. 2484) mit überschüssigem Anilin auf 180° (STOERMER, EMMEL, *B.* **58**, 507). — Krystalle (aus Eisessig). F: 265°. Leicht löslich in Sodalösung.

Dinitro-γ-truxillsäure-dianilid $C_{30}H_{24}O_6N_4 = (C_6H_5\cdot CO\cdot NH)_2C_{16}H_{12}(NO_2)_2$. *B.* Aus Dinitro-γ-truxillsäure-dichlorid (E II **9**, 688) und Anilin in Benzol (STOERMER, EMMEL, *B.* **58**, 507). Bei kurzem Erhitzen von Dinitro-γ-truxillsäure-monoanilid mit Anilin auf 180° (ST., E.). — Krystalle. F: 267°.

ε-Truxillsäure-monoanilid, ε-Truxillanilidsäure $C_{24}H_{21}O_3N =$
$C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot HC{<}{}^{CH(C_6H_5)}_{CH(C_6H_5)}{>}CH\cdot CO_2H$[1]). *B.* Beim Erhitzen von ε-Truxillsäure mit Anilin auf 210—220° (STOERMER, NEUMAERKER, SCHMIDT, *B.* **58**, 2715). Beim Kochen von polymerem ε-Truxillsäure-anhydrid (E II **9**, 689) mit Anilin, neben ε-Truxillsäure-dianilid (ST., EMMEL, *B.* **58**, 502). — Nadeln (aus Alkohol oder aus Eisessig). F: 239° (ST., E.; ST., N., SCH.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin (ST., E.). — Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad ε-Truxillsäure und ε-Truxillsäure-dianilid; beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 145—150° erhält man ε-Truxillsäure-anil (ST., N., SCH., *B.* 58, 2715, 2716). — Das Natriumsalz erstarrt gallertartig (ST., N., SCH.). — Calciumsalz. Krystalle. In heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem (ST., N., SCH.).

ε-Truxillsäure-methylester-anilid $C_{25}H_{23}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_4H_4(C_6H_5)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von ε-Truxillsäure-monoanilid mit Dimethylsulfat in Sodalösung (STOERMER, NEUMAERKER, SCHMIDT, *B.* 58, 2715) oder mit Diazomethan (ST., BACHÉR, *B.* **57**, 21). — F: 159° (ST., B.), 157° (ST., N., SCH.).

ε-Truxillsäure-amid-anilid $C_{24}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_4H_4(C_6H_5)_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von ε-Truxillsäure-imid mit Anilin auf 170—180°, neben ε-Truxillsäure-dianilid (STOERMER, NEUMAERKER, SCHMIDT, *B.* 58, 2714). — Nadeln (aus Alkohol). F: 222°. Löslich in Alkohol und Methanol, schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Benzol, Äther und Ligroin. — Liefert beim Kochen mit Eisessig ε-Truxillsäure-diamid und ε-Truxillsäure-dianilid.

ε-Truxillsäure-dianilid $C_{30}H_{26}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot HC{<}{}^{CH(C_6H_5)}_{CH(C_6H_5)}{>}CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* s. in den Artikeln ε-Truxillsäure-monoanilid und ε-Truxillsäure-amid-anilid. Entsteht ferner beim Behandeln von ε-Truxillsäure-dichlorid (E II **9**, 689) mit Anilin in Benzol (STOERMER, EMMEL, *B.* **58**, 504). Beim Erhitzen von ε-Truxillsäure-anil mit überschüssigem Anilin auf 200° (ST., NEUMAERKER, SCHMIDT, *B.* 58, 2716). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Peritruxillsäure-anhydrid mit Anilin (STOERMER, BACHÉR, *B.* **57**, 21) oder von Epitruxillsäure (E II **9**, 691) mit Anilin auf 190—210° (ST., B., *B.* **57**, 22). — Nadeln (aus Eisessig). F: 284° (ST., E.). Leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwer in Benzol und Äther, unlöslich in Ligroin (ST., E.). — Wird auch bei 4-stdg. Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 125° nur zum geringen Teil zu ε-Truxillsäure-monoanilid verseift (ST., *B.* **56**, 1691).

η-Truxillsäure-monoanilid, Peritruxillanilidsäure $C_{24}H_{21}O_3N =$
$C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot HC{<}{}^{CH(C_6H_5)}_{CH(C_6H_5)}{>}CH\cdot CO_2H$[2]). *B.* Beim Erhitzen von Peritruxillsäure-anhydrid mit Anilin, neben anderen Produkten (STOERMER, BACHÉR, *B.* **57**, 21). — Krystalle (aus Alkohol). F: 247° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol.

η-Truxillsäure-methylester-anilid, Peritruxillanilidsäure-methylester $C_{25}H_{23}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_4H_4(C_6H_5)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Peritruxillanilidsäure und Diazomethan (STOERMER, BACHÉR, *B.* **57**, 21). — F: 131°.

Methan-tricarbonsäure-diäthylester-anilid, Dicarbäthoxyessigsäure-anilid $C_{14}H_{17}O_5N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (H 316; E I 217). *B.* Beim Erhitzen von Formylmalonsäure-diäthylester-[oxim-N-phenyläther] (S. 278) auf ca. 100° oder rascher auf 180° (INGOLD, WEAVER, *Soc.* **125**, 1457, 1460; vgl. BURKHARDT, LAPWORTH, *Soc.* **127**, 1747). Aus Ketendicarbonsäure-diäthylester-anil (S. 279) durch Addition von Wasser (STAUDINGER, HAUSER, *Helv.* **4**, 896). — F: 128—129° (I., W.). Schwer löslich in Äther (I., W.). — Liefert bei kurzem Erhitzen auf 240—250° 3-Phenyl-2.4-dioxo-6-phenylimino-tetrahydro-1.3-oxazin (Syst. Nr. 4299) und Phenylisocyanat (I., W.).

[1]) Konfiguration der ε-Truxillsäure s. E II **9**, 689.
[2]) Konfiguration von η-Truxillsäure (Peritruxillsäure) s. E II **9**, 690, 890.

Cyanmalonsäure-methylester-anilid $C_{11}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Natriumcyanessigsäure-methylester mit Phenylisocyanat in absol. Äther (PABST, *Ar.* **1929**, 344). — Prismen (aus Alkohol). F: 146°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in heißem Wasser. Löst sich in Alkalien, Alkalicarbonat-Lösungen und Ammoniak. Gibt mit Eisenchlorid eine blutrote Färbung, die von Äther aufgenommen wird. — $AgC_{11}H_9O_3N_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol).

Cyanmalonsäure-äthylester-anilid $C_{12}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 316). Leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser (PABST, *Ar.* **1929**, 338). Leicht löslich in Alkalien, Alkalicarbonat-Lösungen und Ammoniak. Gibt mit Eisenchlorid eine blutrote Färbung, die von Äther aufgenommen wird. — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Kochen mit Anilin Cyanmalonsäure-dianilid (P., *Ar.* **1929**, 346). — $AgC_{12}H_{11}O_3N_2$. Schuppen (aus verd. Alkohol) (P., *Ar.* **1929**, 338).

Cyanmalonsäure-dianilid $C_{16}H_{13}O_2N_3 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2CH\cdot CN$ (vgl. H **25**, 210). *B.* Aus Cyanmalonsäure-äthylester-anilid beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Kochen mit Anilin (PABST, *Ar.* **1929**, 346). Aus der Natriumverbindung des Cyanacetanilids und Phenylisocyanat in Äther (P., *Ar.* **1929**, 347). — Schuppen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 192° (P.), 195° (FRERICHS, HARTWIG, *J. pr.* [2] **73** [1906], 21). Leicht löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in Äther und Wasser (P.). Gibt mit Eisenchlorid in wäßrig-alkoholischer Lösung eine rotbraune Färbung, die beim Schütteln mit Äther in diesen übergeht (P.; vgl. F., H.). — Spaltet beim Erhitzen Phenylisocyanat ab und gibt beim Erhitzen mit Anilin N.N'-Diphenylharnstoff (P., *Ar.* **1929**, 333). — $AgC_{16}H_{12}O_2N_3$. Krystallinisch (P., *Ar.* **1929**, 347). — $Fe(C_{16}H_{12}O_2N_3)_3$. Rotbraun (P., *Ar.* **1929**, 348).

Methan-dicarbonsäurediäthylester-thiocarbonsäure-anilid, Anilinothioformyl-malonsäurediäthylester $C_{14}H_{17}O_4NS = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ bzw. desmotrope Form (H 316). Gibt mit 2 Mol Hydroxylamin in siedendem Alkohol 5-Oxo-3-phenylimino-isoxazolidin-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. Nr. 4330) (WORRALL, *Am. Soc.* **45**, 3093). Bei der Umsetzung mit 2 Mol Hydrazin in siedendem Alkohol erhält man 3-Oxo-5-phenylimino-pyrazolidin-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. Nr. 3697).

Cyanmalonsäure-bis-methylanilid $C_{18}H_{17}O_2N_3 = [C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO]_2CH\cdot CN$ s. H **25**, 211.

Äthylcyanmalonsäure-dianilid $C_{18}H_{17}O_2N_3 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2C(C_2H_5)\cdot CN$ s. H **25**, 211.

Methantriessigsäure-dianilid $C_{19}H_{20}O_4N_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2)_2CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Methantriessigsäure mit 2,5 Mol Thionylchlorid, Erwärmen im Vakuum auf 80° und folgenden Umsetzen mit überschüssigem Anilin (INGOLD, *Soc.* **119**, 353). — Nadeln (aus Eisessig). F: 206° (KOHLER, REID, *Am. Soc.* **47**, 2809), 192° (I.).

Butan-tricarbonsäure-(1.2.2)-trianilid $C_{25}H_{25}O_3N_3 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2C(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Butan-tricarbonsäure-(1.2.2)-triazid und Anilin in Äther (CURTIUS, GUND, *J. pr.* [2] **107**, 188). — Nadeln (aus Äther). F: 217°. Löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform, unlöslich in Benzol und Wasser.

Butan-dicarbonsäure-(1.4)-essigsäure-(2)-anilid-(1), β-Carboxymethyl-adipinsäure-α-anilid $C_{14}H_{17}O_5N = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus [Butan-dicarbonsäure-(1.4)-essigsäure-(2)]-anhydrid (Syst. Nr. 2620) und Anilin in Eisessig (CARRIÈRE, *A. ch.* [9] **17**, 110). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 151°.

Benzylcyanmalonsäure-methylester-anilid $C_{18}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CN)(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des Cyanmalonsäure-methylester-anilids und Benzylchlorid in siedendem Alkohol (PABST, *Ar.* **1929**, 345). — Prismen (aus Alkohol), Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 103°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser.

Benzylcyanmalonsäure-äthylester-anilid $C_{19}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CN)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (PABST, *Ar.* **1929**, 343). — Prismen (aus Alkohol). F: 104,5°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser.

Benzylcyanmalonsäure-dianilid $C_{23}H_{19}O_2N_3 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2C(CN)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (H **25**, 211). Zum Schmelzpunkt vgl. PABST, *Ar.* **1929**, 348.

Äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-dianilid-(1.2) $C_{18}H_{16}O_6N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-dianhydrid $O\langle{CO\cdot CH\cdot CO \atop CO\cdot CH\cdot CO}\rangle O$ (Syst. Nr. 2797) und Anilin (STAUDINGER, KREIS, *Helv.* **6**, 325). — Geht beim Erhitzen in Bernsteinsäuredianilid über.

Diphenyl-tetracarbonsäure-(3.5.3'.5')-tetraanilid $C_{40}H_{30}O_4N_4 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2C_6H_3\cdot C_6H_3(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)_2$. Prismen. Wird bei 280° schwarz ohne zu schmelzen (BURTON, KENNER, *Soc.* **123**, 1045). [JACOBSHAGEN]

Kupplungsprodukte aus Anilin und Kohlensäure.

a) Carbanilsäure.

Phenylcarbamidsäure, Carbanilsäure, Anilinoameisensäure $C_7H_7O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2H$ (H 319; E I 218). *B.* Das Magnesiumsalz entsteht bei der Einw. von Kohlendioxyd auf Magnesiumdianilid (S. 67) bei 180° (TERENTJEW, *Bl.* [4] **35**, 1167). — Magnesiumsalz $Mg(C_7H_6O_2N)_2$. Hellgraues Pulver. Bei der trockenen Destillation bildet sich N.N'-Diphenylharnstoff. Wird durch Mineralsäuren in Kohlendioxyd und Anilin gespalten.

b) Derivate der Carbanilsäure, in denen nur die CO_2H-Gruppe verändert ist.

α) Kupplungsprodukte aus Carbanilsäure und acyclischen sowie isocyclischen Monooxy-Verbindungen.

Carbanilsäuremethylester $C_8H_9O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 319). *B.* Neben N.N'-Diphenyl-harnstoff beim Behandeln von Methyl-trichlormethyl-carbonat (E II **3**, 15) mit wäßr. Anilin-Lösung (KLING, FLORENTIN, JACOB, *A. ch.* [9] **14**, 203).

Phenylcarbamidsäure-äthylester, Carbanilsäureäthylester, Phenylurethan $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 320; E I 218). *B.* Durch Umsetzung von N-Chlor-benzamid mit 1 Mol Natriumäthylat-Lösung; bei der Einw. von 2 Mol Natriumäthylat-Lösung auf N-Chlor-benzamid erhält man das Natriumsalz des Carbanilsäureäthylesters (ELLIOTT, *Soc.* **121**, 206). Aus Anilin-N.N-dicarbonsäure-diäthylester beim Behandeln mit alkoh. Natronlauge, beim Erhitzen mit 25%igem wäßrigem Ammoniak im Rohr auf 100° (DIELS, NAWIASKY, *B.* **37** [1904], 3681), beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 80° sowie bei der Einw. von flüssigem Ammoniak (GATEWOOD, *Am. Soc.* **45**, 150). — D_4^{55}: 1,085 (McBAIN, HARVEY, SMITH, *J. phys. Chem.* **30**, 314). Viscosität bei 55°: 0,8535 g/cmsec (McB., H., S.). Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *Soc.* **1927**, 782. Einfluß von Nitrocellulose auf die Krystallisationsgeschwindigkeit: KING, *Trans. Faraday Soc.* **24**, 459; *C.* **1928** II, 1966. Thermische Analyse der binären Systeme mit Antipyrin: MAZZETTI, *G.* **56**, 608; mit Pyramidon: PFEIFFER, SEYDEL, *H.* **178**, 90. Gibt mit $^1/_2$ Mol Sarkosinanhydrid eine additionelle Verbindung (s. bei Sarkosinanhydrid, Syst. Nr. 3587), die sich auch im Schmelzdiagramm des binären Systems nachweisen läßt (PF., S., *H.* 178, 91). Viscosität von Gemischen mit Phenylbenzylurethan bei 55°: McBAIN, *J. phys. Chem.* **30**, 244; mit Antipyrin bei 46,6° und 61°: MA., *G.* **56**, 610.

Beim Einleiten von Chlor in die methylalkoholische Lösung erhält man N.N'-Methylen-bis-[4-chlor-carbanilsäure-äthylester] (S. 330) (DATTA, CHATTERJEE, *Am. Soc.* **44**, 1542). Liefert beim Erhitzen mit Phenylisocyanat bei 150° wenig, bei 200—250° vorwiegend N.N'-Diphenylharnstoff (LAKRA, DAINS, *Am. Soc.* **51**, 2221). — Pharmakologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 918. — Nachweis durch Erhitzen mit 30%iger Natronlauge und Charakterisierung des Anilins durch die Rotfärbung mit Furfurol: SANCHEZ, *An. Asoc. quim. arg.* **13** [1925], 436; *C.* **1926** II, 278. — $NaC_9H_{10}O_2N$. Nadeln. Wird durch Wasser gespalten (ELLIOTT, *Soc.* **121**, 206).

Carbanilsäure-[β-chlor-äthylester] $C_9H_{10}O_2NCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ (H 320). Liefert beim Erhitzen mit überschüssiger wäßriger Natronlauge oder besser mit alkoh. Natron- oder Kalilauge β-Anilino-äthylalkohol (ADAMS, SEGUR, *Am. Soc.* **45**, 786, 789).

Carbanilsäure-[β.β.β-trichlor-äthylester], N-Phenyl-voluntal $C_9H_8O_2NCl_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CCl_3$. Krystalle (aus Ligroin). F: 87° (PFEIFFER, SEYDEL, *H.* **178**, 86). Gibt mit 1 Mol Antipyrin und mit $^1/_2$ Mol Sarkosinanhydrid additionelle Verbindungen, die sich in den Schmelzdiagrammen der betreffenden binären Systeme nachweisen lassen. In den binären Systemen mit 4-Acetamino-antipyrin und Pyramidon treten keine Additionsverbindungen auf.

Carbanilsäure-[γ-chlor-propylester] $C_{10}H_{12}O_2NCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Chlorameisensäure-[γ-chlor-propylester] und Anilin in Wasser (PIERCE, ADAMS, *Am. Soc.* **45**, 792) oder Äther (DOX, YODER, *Am. Soc.* **45**, 726). Bei langsamem Erhitzen von γ-Chlorpropylalkohol und Phenylisocyanat auf 150° (D., Y.). — Nadeln (aus Äther + Ligroin), Prismen (aus Alkohol). F: 38° (D., Y.), 35—36° (P., A.). $Kp_{3,5}$: 190° (P., A.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (D., Y.). — Gibt beim Erhitzen mit 1 Mol wäßrig-alkoholischer Natronlauge (D., Y.) oder mit 1 Mol alkoh. Kalilauge (P., A.) 3-Phenyl-2-oxo-tetrahydro-1.3-oxazin; beim Erhitzen mit 4 Mol alkoh. Kalilauge erhält man γ-Anilino-propylalkohol (P., A.).

Carbanilsäurebutylester $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ (H 321; E I 219). *B.* Aus Anilin und Chlorameisensäurebutylester bei Gegenwart von Pyridin in Äther (CHATTAWAY, SAERENS, *Soc.* **117**, 710). —Prismen. F: 65,5° (CH., S.), 61° (WEIZMANN, GARRARD, *Soc.* **117**, 328).

Carbanilsäure-[δ-chlor-butylester] $C_{11}H_{14}O_2NCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2Cl$. Krystalle (aus Petroläther). F: 54° (KIRNER, RICHTER, *Am. Soc.* **51**, 2506).

Carbanilsäureester des rechtsdrehenden Methyläthylcarbinols, Phenylurethan des d-sek.-Butylalkohols $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von d-sek.-Butylalkohol mit Phenylisocyanat auf 100—120° (LEVENE, WALTI, HALLER, *J. biol. Chem.* **71**, 468). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 61—63° (L., H., *J. biol. Chem.* **74**, 350). $[\alpha]_D^{22}$: +26,5° (absol. Alkohol; c = 4) (L., H.).

Carbanilsäureester des linksdrehenden Methyläthylcarbinols, Phenylurethan des l-sek.-Butylalkohols $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 64—65° (LEVENE, WALTI, HALLER, *J. biol. Chem.* **71**, 469). $[\alpha]_D^{23}$: —16,8° (absol. Alkohol; c = 5).

Carbanilsäure-[β.β.β-trichlor-tert.-butylester], Phenylurethan des Chloretons $C_{11}H_{12}O_2NCl_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CCl_3$. *B.* Man läßt eine 20%ige Lösung von Phosgen in Toluol auf das Natriumsalz des Chloretons (E II **1**, 415) in Benzol einwirken und fügt Anilin hinzu (YODER, *Am. Soc.* **45**, 478). — Nadeln (aus Benzol). F: 118°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

Carbanilsäureisoamylester $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$ (vgl. H 321; E I 219). Vgl. dazu auch SCHEIBLER, MARHENKEL, NIKOLIĆ, *A.* **458**, 35.

Carbanilsäure-n-hexylester, Phenylurethan des n-Hexylalkohols $C_{13}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$ (H 321). Krystalle (aus Petroläther). F: 42—43° (WALBAUM, ROSENTHAL, *J. pr.* [2] **124**, 63).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des Dimethylpropylcarbinols $C_{13}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch kurzes Kochen von Dimethylpropylcarbinol mit 1 Mol Phenylisocyanat (DESCHAMPS, *Am. Soc.* **42**, 2672; vgl. dagegen FRANCE, MAITLAND, TUCKER, *Soc.* **1937**, 1742). — Nadeln (aus Alkohol oder Aceton). F: 239° (D.). Unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform, Petroläther und Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol und Aceton (D.).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des Äthyl-tert.-butyl-carbinols $C_{14}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot C(CH_3)_3$. Krystalle (aus Petroläther). F: 83° (LEROIDE, *A. ch.* [9] **16**, 367).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des Diisopropylcarbinols $C_{14}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]_2$. Nadeln (aus Äther und Petroläther). F: 96—99° (CONANT, BLATT, *Am. Soc.* **51**, 1233), 92° (STAS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **35**, 382; *C.* **1927** I, 715).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 2.2-Dimethyl-hexanols-(1) $C_{15}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. Nadeln. F: 52° (BLONDEAU, *Bl.* [4] **43**, 345).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des Propyl-tert.-butyl-carbinols $C_{15}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CH_3)_3$. Krystalle (aus Petroläther). F: 68—69° (LEROIDE, *A. ch.* [9] **16**, 367).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des Isopropyl-tert.-butyl-carbinols $C_{15}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot C(CH_3)_3$ (E I 219). F: 89° (CONANT, BLATT, *Am. Soc.* **51**, 1233).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des Butyl-tert.-butyl-carbinols $C_{16}H_{25}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CH_3)_3$. F: 65° (LEROIDE, *A. ch.* [9] **16**, 371). Leicht löslich in Petroläther.

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des Tripropylcarbinols $C_{17}H_{27}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C(CH_2\cdot C_2H_5)_3$. F: 74—75° (LEROIDE, *A. ch.* [9] **16**, 389).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des Dipropylisopropylcarbinols $C_{17}H_{27}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C(CH_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH(CH_3)_2$. F: 71—72° (LEROIDE, *A. ch.* [9] **16**, 389).

Carbanilsäure-n-dodecylester, Phenylurethan des Laurylalkohols $C_{19}H_{31}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot [CH_2]_{11}\cdot CH_3$. F: 78° (ANDRÉ, FRANÇOIS, *C. r.* **183**, 665).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 4-Methyl-4-propyl-octanols-(5) $C_{19}H_{31}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CH_3)(CH_2\cdot C_2H_5)_2$. Krystalle (aus Petroläther). F: 96° (LEROIDE, *A. ch.* [9] **16**, 381). — Hydrat $C_{19}H_{31}O_2N + H_2O$. Nadeln. F: 89—91°. Sehr schwer löslich in Petroläther.

Carbanilsäure-n-tetradecylester, Phenylurethan des Myristylalkohols $C_{21}H_{35}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot [CH_2]_{13}\cdot CH_3$. F: 70° (ANDRÉ, FRANÇOIS, *C. r.* **183**, 665).

Carbanilsäure-n-octadecylester, Phenylurethan des Stearylalkohols $C_{25}H_{43}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot [CH_2]_{17}\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 79,5° (ANDRÉ, FRANÇOIS, *C. r.* **183**, 665), 77—78° (HEILBRON, OWENS, *Soc.* **1928**, 946).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des Nonadecylalkohols $C_{26}H_{45}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot [CH_2]_{18}\cdot CH_3$. F: 76,5° (FRANÇOIS, *Bl. Mat. grasses Marseille* **1929**, 199).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des Propyl-pentadecyl-carbinols $C_{26}H_{45}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot [CH_2]_{14}\cdot CH_3$. F: 50—51° (LEROIDE, *A. ch.* [9] **16**, 384).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 1-Chlormethyl-cyclobutanols-(1) (E II 6, 4) $C_{12}H_{14}O_2NCl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_4H_6\cdot CH_2Cl$. Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 112,5° bis 113° (DEMJANOW, DOJARENKO, *B.* **55**, 2734). Leicht löslich in Chloroform.

Carbanilsäure-cyclohexylester, Phenylurethan des Cyclohexanols $C_{13}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_{11}$ (H 323). Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 81,5° (v. AUWERS, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* **62** [1927], 127).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des trans-2-Chlor-cyclohexanols-(1) $C_{13}H_{16}O_2NCl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_{10}Cl$. Nadeln. F: 97—98° (GODCHOT, *C. r.* **176**, 448).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 4-Chlor-cyclohexanols-(1) $C_{13}H_{16}O_2NCl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_{10}Cl$. Ist vielleicht als cis-Form aufzufassen (OWEN, ROBINS, *Soc.* **1949**, 325). F: 99° (PALFRAY, ROTHSTEIN, *C. r.* **189**, 702).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 2-Brom-cyclohexanols-(1) $C_{13}H_{16}O_2NBr = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_{10}Br$. Krystalle (aus Alkohol). F: 87—88° (BEDOS, *C. r.* **177**, 113; *Bl.* [4] **39**, 299).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des cis(?)-1-Methyl-cyclopentanols-(2) $C_{13}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_5H_8\cdot CH_3$ (vgl. E I 221). F: 94° (GODCHOT, BEDOS, *C. r.* **182**, 394).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des trans(?)-1-Methyl-cyclopentanols-(2) $C_{13}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_5H_8\cdot CH_3$ (vgl. E I 221). F: 89° (GODCHOT, BEDOS, *C. r.* **182**, 395).

Carbanilsäureester des inaktiven Hepten-(1)-ols-(3), Phenylurethan des inaktiven Butylvinylcarbinols $C_{14}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH:CH_2)\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. Kp_{24}: 200—202° (DELABY, *Bl.* [4] **33**, 622; *A. ch.* [9] **19**, 299).

Carbanilsäurecycloheptylester, Phenylurethan des Cycloheptanols $C_{14}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_7H_{13}$ (H 323). Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 85° (GODCHOT, *C. r.* **171**, 1388), 84° (RUZICKA, BRUGGER, *Helv.* **9**, 404).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des dl-cis-1-Methyl-cyclohexanols-(2) $C_{14}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_{10}\cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol oder Wasser). F: 95° (SKITA, *A.* **431**, 17), 93—94° (VAVON, PERLIN, HOREAU, *Bl.* [4] **51** [1932], 648). — Die Präparate mit den Schmelzpunkten 71° (GODCHOT, BEDOS, *Bl.* [4] **37**, 1457, 1466), 71—74° (v. AUWERS, DERSCH, *J. pr.* [2] **124**, 230), 78—80° (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2063, 2066) und 88° (v. AU., D., *J. pr.* [2] **124**, 231) sind vermutlich Gemische von cis- und trans-Form (vgl. SKITA, FAUST, *B.* **64** [1931], 2879; HÜCKEL, HAGENGUTH, *B.* **64**, 2892; V., P., H., *Bl.* [4] **51**, 646).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des dl-trans-1-Methyl-cyclohexanols-(2) $C_{14}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_{10}\cdot CH_3$ (H 323). Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 105° (SKITA, *A.* **431**, 23), 105—106° (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2063, 2066; v. AUWERS, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* **62** [1927], 129; v. AU., DERSCH, *J. pr.* [2] **124**, 229), 106° (v. AU., BUSCHMANN, HEIDENREICH, *A.* **435**, 297).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des linksdrehenden cis-1-Methyl-cyclohexanols-(3) $C_{14}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_{10}\cdot CH_3$. Krystalle. F: 90° (GODCHOT, CAUQUIL, *C. r.* **198** [1934], 664).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des dl-cis-1-Methyl-cyclohexanols-(3) $C_{14}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_{10}\cdot CH_3$ (H 323). Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 87—88° (SKITA, FAUST, *B.* **64** [1931], 2890). Über Präparate von fraglicher sterischer Einheitlichkeit vgl. SK., *A.* **431**, 4, 28; GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2063, 2066.

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des linksdrehenden trans-1-Methyl-cyclohexanols-(3) $C_{14}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_{10}\cdot CH_3$ (H 323). Krystalle. F: 117—117,5° (GODCHOT, CAUQUIL, *C. r.* **198** [1934], 664).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des dl-trans-1-Methyl-cyclohexanols-(3) $C_{14}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_{10}\cdot CH_3$ (H 323). Krystalle (aus Alkohol). F: 93—94° (SKITA, FAUST, *B.* **64** [1931], 2890). Über Präparate von fraglicher sterischer Einheitlichkeit vgl. SK., *A.* **431**, 4, 28; GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2063, 2066; v. AUWERS, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* **62** [1927], 132; *C.* **1927** II, 1562.

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des cis-1-Methyl-cyclohexanols-(4) $C_{14}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_{10}\cdot CH_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 118—119° (SKITA, FAUST, *B.* **64** [1931], 2891). Über Präparate von fraglicher sterischer Einheitlichkeit vgl. SK., *A.* **431**, 26; GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2063, 2066.

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des trans-1-Methyl-cyclohexanols-(4) $C_{14}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_{10}\cdot CH_3$ (vgl. H 323). Krystalle (aus Alkohol). F: 124—125° (SKITA, *A.* **431**, 26; SK., FAUST, *B.* **64** [1931], 2891). Über Präparate von fraglicher sterischer Einheitlichkeit vgl. GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2063, 2066; v. AUWERS, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* **62** [1927], 134; *C.* **1927** II, 1562.

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des Methylcyclopentylcarbinols $C_{14}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_5H_9$. Prismen (aus Alkohol). F: 71° (GODCHOT, BEDOS, *Bl.* [4] **37**, 1457, 1460; G., B., CAUQUIL, *Bl.* [4] **43**, 521).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 2-Brom-octen-(1)-ols-(8) $C_{15}H_{20}O_2NBr = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CBr{:}CH_2$. Krystalle (aus Petroläther). F: 52,5—53,5° (LESPIEAU, *C. r.* **178**, 1566; *Bl.* [4] **37**, 424).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des Cyclooctanols $C_{15}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_8H_{15}$. Nadeln (aus Petroläther). F: 62° (GODCHOT, CAUQUIL, *C. r.* **185**, 1203).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des cis-1-Äthyl-cyclohexanols-(2) $C_{15}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Petroläther). F: 101,5° (VAVON, MITCHOVITCH, *Bl.* [4] **45**, 968).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des trans-1-Äthyl-cyclohexanols-(2) $C_{15}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Petroläther). F: 82—83° (VAVON, MITCHOVITCH, *Bl.* [4] **45**, 969).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 1.3-Dimethyl-cyclohexanols-(2) $C_{15}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3)_2$. Zur fraglichen sterischen Einheitlichkeit des Ausgangsmaterials s. bei 1.3-Dimethyl-cyclohexanol-(2) (E II **6**, 28). — Krystalle (aus Alkohol). F: 158° (SKITA, *B.* **56**, 2242).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 1c.3t-Dimethyl-cyclohexanols-(4c) (E II **6**, 28) $C_{15}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3)_2$ (vgl. H 324). F: 96° (SKITA, *Z. ang. Ch.* **34**, 230; *A.* **427**, 278).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 1c.3c-Dimethyl-cyclohexanols-(5c) (E II **6**, 29) $C_{15}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3)_2$ (vgl. H 324). *B.* Bei längerem Erwärmen von 1c.3c-Dimethyl-cyclohexanol-(5c) mit Phenylisocyanat auf 50° (v. BRAUN, ANTON, *B.* **60**, 2445). — Nadeln (aus Petroläther). F: 96°.

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 1c.3c-Dimethyl-cyclohexanols-(5t) (E II **6**, 29) $C_{15}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3)_2$ (vgl. H 324). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (v. BRAUN, ANTON, *B.* **60**, 2446). — Krystalle (aus Petroläther). F: 111°.

Carbanilsäure-[2.5-dimethyl-cyclohexylester], Phenylurethan des 1.4-Dimethyl-cyclohexanols-(2) $C_{15}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3)_2$ (H 324). Konfiguration und sterische Einheitlichkeit der beiden im folgenden beschriebenen Präparate sind unsicher; vgl. a. bei 1.4-Dimethyl-cyclohexanol-(2) (E II **6**, 30).

a) Phenylurethan des 1c.4t-Dimethyl-cyclohexanols-(2c) (?). Nadeln (aus Alkohol). F: 113° (SKITA, *B.* **56**, 2238).

b) Phenylurethan des 1c.4t-Dimethyl-cyclohexanols-(2t)(?). Krystalle (aus Alkohol). F: 117° (SKITA, *B.* **56**, 2239).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des cis-1-Propyl-cyclopentanols-(2) $C_{15}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_5H_8 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. F: 83—84° (VAVON, FLURER, *Bl.* [4] **45**, 758).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des trans-1-Propyl-cyclopentanols-(2) $C_{15}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_5H_8 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 61—62° (VAVON, FLURER, *Bl.* [4] **45**, 757).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des Äthylcyclopentylcarbinols $C_{15}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot C_5H_9$. F: 56—57° (VAVON, MITCHOVITCH, *Bl.* [4] **45**, 966).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des γ-Cyclopentyl-propylalkohols $C_{15}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot C_5H_9$. Krystalle (aus Petroläther). F: 55—55,4° (korr.) (NOLLER, ADAMS, *Am. Soc.* **48**, 1086).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des cis-1-Isopropyl-cyclopentanols-(2) (E II **6**, 32) $C_{15}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_5H_8 \cdot CH(CH_3)_2$. Krystalle (aus Petroläther). F: 103° (VAVON, APCHIÉ, *Bl.* [4] **43**, 673).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des trans-1-Isopropyl-cyclopentanols-(2) (E II **6**, 32) $C_{15}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_5H_8 \cdot CH(CH_3)_2$. Krystalle (aus Petroläther). F: 63° (VAVON, APCHIÉ, *Bl.* [4] **43**, 671). Leicht löslich in Alkohol und heißem Petroläther.

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 1.1-Dimethyl-cycloheptanols-(2) $C_{16}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_7H_{11}(CH_3)_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 100—101° (MEERWEIN, SCHÄFER, *J. pr.* [2] **104**, 301).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des cis-1-Propyl-cyclohexanols-(2) (E II **6**, 33) $C_{16}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Petroläther). F: 97—97,5° (VAVON, ANZIANI, *Bl.* [4] **41**, 1641).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des trans-1-Propyl-cyclohexanols-(2) (E II 6, 33) $C_{16}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Petroläther). F: 69—70° (VAVON, ANZIANI, *Bl.* [4] 41, 1644).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des γ-Cyclohexyl-propylalkohols $C_{16}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot C_6H_{11}$. Prismen (aus Alkohol). F: 88° (korr.) (WASER, *Helv.* 8, 124). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des cis-1-Isopropyl-cyclohexanols-(2) (E II 6, 34) $C_{16}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH(CH_3)_2$. Krystalle (aus Petroläther). F: 95—95,5° (VAVON, CALLIER, *Bl.* [4] 41, 360).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des trans-1-Isopropyl-cyclohexanols-(2) (E II 6, 34) $C_{16}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH(CH_3)_2$. Krystalle (aus Petroläther). F: 98—98,5° (VAVON, CALLIER, *Bl.* [4] 41, 362).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des cis-1-Isopropyl-cyclohexanols-(4) (E II 6, 34) $C_{16}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH(CH_3)_2$. Krystalle (aus Petroläther). F: 88—89° (VAVON, CALLIER, *Bl.* [4] 41, 681).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des trans-1-Isopropyl-cyclohexanols-(4) (E II 6, 35) $C_{16}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH(CH_3)_2$. Krystalle (aus Petroläther). F: 112—113° (VAVON, CALLIER, *Bl.* [4] 41, 681).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 1.2.4-Trimethyl-cyclohexanols-(5) $C_{16}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_8(CH_3)_3$. Konfiguration und sterische Einheitlichkeit der im folgenden beschriebenen Präparate sind ungewiß; vgl. a. bei 1.2.4-Trimethyl-cyclohexanol-(5) (E II 6, 36).

a) Phenylurethan des E I 6, 17 beschriebenen 1.2.4-Trimethyl-cyclohexanols-(5) von v. Auwers. F: 98—99° (SKITA, *B.* 53, 1798).

b) Phenylurethan des E II 6, 36 beschriebenen, von Skita als eine „cis-Form" bezeichneten 1.2.4-Trimethyl-cyclohexanols-(5). Krystalle (aus Alkohol). F: 108° (SKITA, *B.* 53, 1802; 54, 574).

c) Phenylurethan des E II 6, 36 beschriebenen, von Skita als eine „trans-Form" bezeichneten 1.2.4-Trimethyl-cyclohexanols-(5). Krystalle (aus Alkohol). F: 95° (SKITA, *B.* 53, 1802).

Carbanilsäureester des 2-Methyl-6-methylen-octanols-(8)(?), Phenylurethan des Bupleurols $C_{17}H_{25}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:CH_2) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3)_2$(?). Nadeln (aus Petroläther). F: 45° (FRANCESCONI, SERNAGIOTTO, *R. A. L.* [5] 22 I [1913], 38; *G.* 43 I [1913], 157).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des Androls (E II 1, 498) $C_{17}H_{25}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. Krystalle (aus Alkohol). F: 42—43° (SCHIMMEL & Co., *Ber. Schimmel* Oktober 1904, 94; *C.* 1904 II, 1470).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 1-Butyl-cyclohexanols-(4) $C_{17}H_{25}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$.

a) Höherschmelzende Form. Krystalle (aus Methanol). F: 124° (v. BRAUN, *A.* 472, 75).

b) Niedrigerschmelzende Form. Krystalle (aus verd. Methanol). F: 42° (v. BRAUN, *A.* 472, 75).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 1-Methyl-3-propyl-cyclohexanols-(4) $C_{17}H_{25}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. F: 115° (korr.) (CORNUBERT, *A. ch.* [9] 16, 207).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des p-Menthanols-(2) $C_{17}H_{25}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. (Gemisch von Stereoisomeren; vgl. bei p-Menthanol-(2) in E II 6, 39). Nadeln (aus Petroläther). F: 107—108° (IYER, SIMONSEN, *Soc.* 1926, 2051).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des dl-Menthols $C_{17}H_{25}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ (E I 222). F: 103—104° (ZEITSCHEL, SCHMIDT, *B.* 59, 2302).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des d-Neomenthols $C_{17}H_{25}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. Nadeln (aus Ligroin). F: 108° (ZEITSCHEL, SCHMIDT, *B.* 59, 2303).

Carbanilsäureester des höherschmelzenden p-Menthanols-(8), Phenylurethan des trans-Dihydro-α-terpineols $C_{17}H_{25}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$ (E I 222). Nadeln (aus Petroläther). F: 117—118° (ZEITSCHEL, SCHMIDT, *B.* 60, 1376).

Carbanilsäureester des niedrigerschmelzenden p-Menthanols-(8), Phenylurethan des cis-Dihydro-α-terpineols $C_{17}H_{25}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$ (E I 222). Nadeln (aus Petroläther). F: 114° (KEATS, *Soc.* 1937, 2007).

Carbanilsäureester des Undecen-(1)-ols-(11), Phenylurethan des ω-Undecylenalkohols $C_{18}H_{27}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_9 \cdot CH:CH_2$ (H 325; E I 222). Krystalle (aus Alkohol). F: 54,5—55° (CHUIT, Mitarb., *Helv.* 9, 1074).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des Undecen-(2)-ols-(11) $C_{18}H_{27}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot[CH_2]_8\cdot CH:CH\cdot CH_3$ (E I 222). Nadeln (aus Petroläther), Blättchen (aus Alkohol). F: 65—66° bzw. 67—68° (CHUIT, Mitarb., *Helv.* **9**, 1086, 1091). Löslich in kaltem Benzol und warmem Petroläther, ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol.

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 1c.3c-Dipropyl-cyclopentanols-(2c) (E II **6**, 56) $C_{18}H_{27}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_5H_7(CH_2\cdot C_2H_5)_2$. Nadeln. F: 118—119° (VAVON, FLURER, *Bl.* [4] **45**, 765).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 1c.3c-Dipropyl-cyclopentanols-(2t) (E II **6**, 56) $C_{18}H_{27}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_5H_7(CH_2\cdot C_2H_5)_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 46—47° (VAVON, FLURER, *Bl.* [4] **45**, 765). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des Dodecen-(1)-ols-(12) $C_{19}H_{29}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot[CH_2]_{10}\cdot CH:CH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 59—60,2° (CHUIT, Mitarb., *Helv.* **10**, 114).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des Dodecen-(2)-ols-(12) $C_{19}H_{29}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot[CH_2]_9\cdot CH:CH\cdot CH_3$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 64—64,2° (CHUIT, Mitarb., *Helv.* **10**, 118).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des Tridecen-(1)-ols-(13) $C_{20}H_{31}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH:CH_2$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 58,2—58,6° (CHUIT, Mitarb., *Helv.* **10**, 119).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des Tridecen-(2)-ols-(13) $C_{20}H_{31}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot[CH_2]_{10}\cdot CH:CH\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol oder Petroläther). F: 64—64,5° (CHUIT, Mitarb., *Helv.* **10**, 124).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 2-Methyl-tridecen-(11)-ols-(1) $C_{21}H_{33}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_8\cdot CH:CH\cdot CH_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 69,5—70,5° (CHUIT, Mitarb., *Helv.* **10**, 126).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 2-Methyl-tridecen-(12)-ols-(1) $C_{21}H_{33}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_9\cdot CH:CH_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 66,5—67,5° (CHUIT, Mitarb., *Helv.* **10**, 125).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des Pentadecen-(1)-ols-(15) $C_{22}H_{35}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot[CH_2]_{13}\cdot CH:CH_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 60,5—61° (CHUIT, Mitarb., *Helv.* **10**, 128).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des Pentadecen-(2)-ols-(15) $C_{22}H_{35}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot[CH_2]_{12}\cdot CH:CH\cdot CH_3$. Blättchen (aus Alkohol). F: 68—68,4° (CHUIT, Mitarb., *Helv.* **10**, 130).

Carbanilsäureester des rechtsdrehenden 1-Methyl-cyclopentadecanols-(3), Phenylurethan des rechtsdrehenden Muscols (E II **6**, 58) $C_{23}H_{37}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{15}H_{28}\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 97—98° (WALBAUM, *J. pr.* [2] **113**, 169; SCHIMMEL & Co., *Ber. Schimmel* **1926**, 157; *C.* **1926** II, 790).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des Elaidinalkohols $C_{25}H_{41}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot[CH_2]_8\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_7\cdot CH_3$. F: 55—56° (ANDRÉ, FRANÇOIS, *C. r.* **185**, 281), 56—57° (F., *Bl. Mat. grasses Marseille* **1929**, 189; *C.* **1929** II, 2278).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des Cyclohexen-(1)-ols-(4) $C_{13}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_9$. Krystalle (aus verd. Alkohol), F: 82° (Maquennescher Block) (SABETAY, PALFRAY, *Bl.* [4] **43**, 908); Nadeln (aus Petroläther), F: 79° (SENDERENS, *C. r.* **180**, 792). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und warmem Petroläther (SE.).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des Δ^2(oder Δ^3)-Tetrahydrobenzylalkohols (E II **6**, 61) $C_{14}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_9$. Krystalle (aus Ligroin). F: 63° (DE POMMEREAU, *C. r.* **174**, 686; *Bl.* [4] **31**, 692).

Carbanilsäureester des 1.2-Dimethyl-cyclohexen-(2)-ols-(1), Phenylurethan des Cantharenols $C_{15}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_7(CH_3)_2$. Krystalle. F: 105° (GODCHOT, BEDOS, *C. r.* **181**, 920).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 2.5-Methylen-hexahydrobenzylalkohols (E II **6**, 62) $C_{15}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_8H_{13}$. Krystalle (aus Ligroin). F: 118—119° (DIELS, ALDER, *A.* **470**, 77).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des cis-β-Hydrindanols vom Schmelzpunkt +5° (E II **6**, 63) $C_{16}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_9H_{15}$. Krystalle (aus Petroläther). F: 103° (HÜCKEL, FRIEDRICH, *A.* **451**, 156, 158; H., Mitarb., *A.* **518** [1935], 177).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des cis-β-Hydrindanols vom Schmelzpunkt +10° (E II **6**, 63) $C_{16}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_9H_{15}$. Krystalle (aus Petroläther). F: 102° (HÜCKEL, Mitarb., *A.* **518** [1935], 178).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des trans-β-Hydrindanols (E II **6**, 63) $C_{16}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_9H_{15}$. Nadeln (aus Petroläther). F: 114° (HÜCKEL, FRIEDRICH, *A.* **451**, 158).

Carbanilsäure-[4-methyl-2-allyl-cyclohexylester], Phenylurethan des 1-Methyl-3-allyl-cyclohexanols-(4) $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH{:}CH_2$ (E I 223). Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 98—99° (CORNUBERT, *A. ch.* [9] **16**, 186).

Carbanilsäureester des rechtsdrehenden p-Menthen-(1)-ols-(8), Phenylurethan des d-α-Terpineols $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C_6H_8\cdot CH_3$. Nadeln (aus Methanol oder Petroläther). F: 109,5° (FULLER, KENYON, *Soc.* **125**, 2311). $[\alpha]_D^{20}$: +40,9° (Chloroform; c = 1,4). Rotationsdispersion in Chloroform: F., K., *Soc.* **125**, 2315.

Carbanilsäureester des inaktiven p-Menthen-(1)-ols-(8), Phenylurethan des dl-α-Terpineols $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C_6H_8\cdot CH_3$ (H 326; E I 223). Nadeln (aus Alkohol). F: 113° (SCHMIDT, *B.* **62**, 2947), 112—113° (SCHIMMEL & Co., *Ber. Schimmel* **1928**, 108; ONO, *Bl. chem. Soc. Japan* **1**, 249; *C.* **1927** I, 1004), 112° (O., *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **9** [1925/26], 79).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des cis-α-Dekalols I (E II **6**, 72) $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 118° (HÜCKEL, *A.* **441**, 29).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des trans-α-Dekalols I (E II **6**, 72) $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. Nadeln (aus wäßrigem Aceton). F: 134° (HÜCKEL, *A.* **441**, 27, 33). Leicht löslich in Petroläther.

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des trans-α-Dekalols II (E II **6**, 72) $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$ (H 326 als Carbanilsäure-[dekahydronaphthyl-(1)-ester] bezeichnet). Schmilzt nicht bei 172° (vgl. H 326), sondern bei 114° (HÜCKEL, Mitarb., *A.* **502** [1933], 108).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des cis-β-Dekalols I (E II **6**, 73) $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. Nadeln (aus Alkohol). F: 135° (J. D. RIEDEL, D.R.P. 408664; *C.* **1925** I, 1810; *Frdl.* **14**, 463), 134° (HÜCKEL, *A.* **441**, 16).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des cis-β-Dekalols II (E II **6**, 74) $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. F: 102° (HÜCKEL, *A.* **451**, 122, 126).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des trans-β-Dekalols I (E II **6**, 74) $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. Krystalle (aus Petroläther). F: 99° (HÜCKEL, *A.* **451**, 122, 126). Löslich in Alkohol.

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des trans-β-Dekalols II (E II **6**, 74) $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$ (H 326 als Carbanilsäure-[dekahydronaphthyl-(2)-ester] bezeichnet). Krystalle (aus Alkohol). F: 165° (HÜCKEL, *A.* **451**, 122, 126). Schwer löslich in Alkohol.

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des Homocamphenilols (E II **6**, 76) $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_8H_{11}(CH_3)_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol oder Petroläther). F: 119—120° (LIPP, GÖTZEN, REINARTZ, *A.* **453**, 13).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des β-Methyl-camphenilols (E II **6**, 77) $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_7H_8(CH_3)_3$. Nadeln (aus Ligroin). F: 104—105° (NAMETKIN, *A.* **432**, 231; Ж. **55**, 531). Leicht löslich in Alkohol.

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des d-α-Fenchols (E II **6**, 77) $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. F: 81° (SCHMIDT, SCHULZ, *Ber. Schimmel* **1935**, 98).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des l-α-Fenchols (E II **6**, 77) $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$ (H 326). F: 81—82° (SCHMIDT, SCHULZ, *Ber. Schimmel* **1935**, 98).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des dl-α-Fenchols $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. F: 104° (SCHMIDT, SCHULZ, *Ber. Schimmel* **1935**, 98).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des d-β-Fenchols $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. F: 89° (SCHMIDT, SCHULZ, *Ber. Schimmel* **1935**, 98).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des l-β-Fenchols $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. F: 89—90° (SCHMIDT, SCHULZ, *Ber. Schimmel* **1935**, 98).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des dl-β-Fenchols $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. F: 90,5° (SCHMIDT, SCHULZ, *Ber. Schimmel* **1935**, 98).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des Epiborneols (E II **6**, 91) $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$ (vgl. E I 223). Krystalle (aus Alkohol). F: 140—140,5° (ACHMATOWICZ, *Roczniki Chem.* **6**, 811; *C.* **1927** I, 3188).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 1-Cyclopentyl-cyclohexanols-(4) $C_{18}H_{25}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_{10}\cdot C_5H_9$. Ist ein Gemisch von Stereoisomeren. — Krystalle. Schmilzt zwischen 115° und 145° (v. BRAUN, *A.* **472**, 64).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des cis-1-Cyclohexyl-cyclohexanols-(2) (E II **6**, 95) $C_{19}H_{27}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_{10}\cdot C_6H_{11}$ (vgl. E I 223). Krystalle (aus Alkohol oder Benzol + Petroläther). F: 153° (HÜCKEL, Mitarb., *A.* **477** [1930], 123), 148° (VAVON, ANZIANI, HERYNK, *Bl.* [4] **39**, 1142; V., MITCHOVITCH, *C. r.* **186**, 703).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des trans-1-Cyclohexyl-cyclohexanols-(2) (E II 6, 96) $C_{19}H_{27}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_{10}\cdot C_6H_{11}$ (vgl. E I 223). Krystalle (aus Alkohol). F: 136° (HÜCKEL, Mitarb., *A.* **477** [1930], 122), 132° (VAVON, ANZIANI, HERYNK, *Bl.* [4] **39**, 1143; V., MITCHOVITCH, *C. r.* **186**, 704).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 1-Cyclohexyl-cyclohexanols-(4) $C_{19}H_{27}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_{10}\cdot C_6H_{11}$.

a) Höherschmelzende Form. Nadeln (aus verd. Methanol). F: 156° (v. BRAUN, *A.* **472**, 59).

b) Niedrigerschmelzende Form. Krystalle (aus sehr verdünntem Methanol). F: 105° (v. BRAUN, *A.* **472**, 59).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des Cyclopentyl-cyclohexyl-carbinols $C_{19}H_{27}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(C_5H_9)\cdot C_6H_{11}$. Prismen (aus Alkohol). F: 122° (BEDOS, *C. r.* **177**, 958; *Bl.* [4] **39**, 475; VAVON, MITCHOVITCH, *C. r.* **186**, 704).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 1-Hexahydrobenzyl-cyclohexanols-(2) $C_{20}H_{29}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_{10}\cdot CH_2\cdot C_6H_{11}$. Nadeln (aus Ligroin). F: 104—106° (v. BRAUN, BAYER, *B.* **59**, 2322).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 1-Hexahydrobenzyl-cyclohexanols-(4) $C_{20}H_{29}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_{10}\cdot CH_2\cdot C_6H_{11}$. F: 153—155° (v. BRAUN, BAYER, CASSEL, *B.* **60**, 2606).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 1.1-Hexamethylen-cyclooctanols-(2) $C_{21}H_{31}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{14}H_{25}$. Krystalle. F: 156° (GODCHOT, CAUQUIL, *C. r.* **186**, 768).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 3-Isoamyl-borneols (E II **6**, 99) $C_{22}H_{33}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_7H_7(CH_3)_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 111° (korr.) (MARTIN, *J. Pharm. Chim.* [7] **21**, 424; *C.* **1920** III, 191). Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Petroläther und Alkohol.

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des Stearolalkohols (E II **1**, 512) $C_{25}H_{39}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot [CH_2]_8\cdot C\vdots C\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$. F: 53° (ANDRÉ, FRANÇOIS, *C. r.* **185**, 388; F., *Bl. Mat. grasses Marseille* **1929**, 198; *C.* **1929** II, 2278).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des Apotricyclols (E II **6**, 102) $C_{16}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_7H_7(CH_3)_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 121,6—122° (korr.) (LIPP, PADBERG, *B.* **54**, 1326).

Carbanilsäure-l-pinocarvylester, Phenylurethan des linksdrehenden Pinocarveols $C_{17}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{15}$ (H 327). Prismen (aus Petroläther). F: 84—85° (SCHMIDT, *B.* **62**, 104, 2945, 2947).

Carbanilsäure-tricyclylester, Phenylurethan des Tricyclols (E II **6**, 105) $C_{17}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{15}$. Nadeln (aus Essigester + Petroläther), F: 92—93° (korr.) (LIPP, *B.* **53**, 777); Tafeln (aus verd. Alkohol), F: 86° (KOMPPA, *B.* **62**, 1369).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des trans-1-[Δ^1-Cyclohexenyl]-cyclohexanols-(2) (E II **6**, 107) $C_{19}H_{25}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{12}H_{19}$ (E I 224). Krystalle (aus Alkohol). F: 117° (BEDOS, *Bl.* [4] **39**, 479; HÜCKEL, Mitarb., *A.* **477** [1930], 123).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des Isolongifolols (E II **6**, 108) $C_{21}H_{29}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{14}H_{23}$. Nadeln (aus verd. Methanol). F: 91—92° (SIMONSEN, *Soc.* **123**, 2655). Sehr leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des Elemols (E II **6**, 108) $C_{22}H_{31}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{15}H_{25}$. Krystalle (aus Essigester). F: 112,5° (korr.) (GLICHITCH, *Parf. France* **4** [1926], 257), 112—113° (RUZICKA, VAN VEEN, *A.* **476**, 88).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des α-Caryophyllenalkohols (E II **6**, 111) $C_{22}H_{31}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{15}H_{25}$. F: 180° (ASAHINA, TSUKAMOTO, *J. pharm. Soc. Japan* **1922**, Nr. 484, S. 4; *C.* **1922** III, 826).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des β-Caryophyllenalkohols (Caryophyllenhydrats) (E II **6**, 111) $C_{22}H_{31}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{15}H_{25}$. F: 135° (ASAHINA, TSUKAMOTO, *J. pharm. Soc. Japan* **1922**, Nr. 484, S. 2; *C.* **1922** III, 826). $[\alpha]_D$: +50,5° (Alkohol; c = 2).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des Cubebols (E II **6**, 112) $C_{22}H_{31}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{15}H_{25}$. Nadeln (aus Alkohol). F: 186° (HENDERSON, ROBERTSON, *Soc.* **1926**, 2815). $[\alpha]_{546,1}^{19}$: +58,9° (Chloroform; p = 5). Mäßig löslich in Alkohol. — Liefert mit Brom in Alkohol ein ziemlich unbeständiges Dibromid $C_{22}H_{31}O_2NBr_2$, das sich bei 76—80° zersetzt.

Carbanilsäurephenylester, Phenylurethan des Phenols $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_5$ (H 327). *B.* Durch tropfenweise Zugabe von Natronlauge zu einer Mischung von N-Chlorbenzamid und überschüssigem Phenol in Wasser (ELLIOTT, *Soc.* **121**, 206). — Löslichkeit in Alkohol, verd. Alkohol, Benzol, Toluol, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff: STEINKOPF, HÖPNER, *J. pr.* [2] **113**, 152.

Carbanilsäure-[2-nitro-phenylester], Phenylurethan des 2-Nitro-phenols $C_{13}H_{10}O_4N_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (H 328). *B.* Wird aus 2-Nitro-phenol und Phenylisocyanat am besten in siedendem Toluol gewonnen (BRADY, HARRIS, *Soc.* **127**, 2176).

Carbanilsäure-[3-nitro-phenylester], Phenylurethan des 3-Nitro-phenols $C_{13}H_{10}O_4N_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BRADY, HARRIS, *Soc.* **127**, 2176). — Nadeln (aus Chloroform). F: 129°.

Carbanilsäure-o-tolylester, Phenylurethan des o-Kresols $C_{14}H_{13}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (H 328; E I 224). F: 143° (FROMM, ECKHARD, *B.* **56**, 953), 144,5° (STEINKOPF, HÖPNER, *J. pr.* [2] **113**, 141). Löslichkeit in Alkohol, verd. Alkohol, Benzol, Toluol, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff: ST., H., *J. pr.* [2] **113**, 152.

Carbanilsäure-m-tolylester, Phenylurethan des m-Kresols $C_{14}H_{13}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (E I 224). F: 125° (FROMM, ECKHARD, *B.* **56**, 953), 124,5° (STEINKOPF, HÖPNER, *J. pr.* [2] **113**, 141). Löslichkeit in Alkohol, verd. Alkohol, Benzol, Toluol, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff: ST., H., *J. pr.* [2] **113**, 152.

Carbanilsäure-p-tolylester, Phenylurethan des p-Kresols $C_{14}H_{13}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (H 328; E I 224). F: 115° (FROMM, ECKHARD, *B.* **56**, 953). Löslichkeit in Alkohol, verd. Alkohol, Benzol, Toluol, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff: STEINKOPF, HÖPNER, *J. pr.* [2] **113**, 152.

Carbanilsäurebenzylester, Phenylurethan des Benzylalkohols $C_{14}H_{13}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (H 328). Nadeln (aus Petroläther). F: 75,5—76° (STRAUS, GRINDEL, *A.* **439**, 311), 77—77,5° (korr.) (KINDLER, *Ar.* **1927**, 400). Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *Soc.* **1927**, 782.

Carbanilsäure-[2-äthyl-phenylester], Phenylurethan des 2-Äthyl-phenols $C_{15}H_{15}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot C_2H_5$ (H 328). F: 141° (STEINKOPF, HÖPNER, *J. pr.* [2] **113**, 141; VAVON, MITCHOVITCH, *Bl.* [4] **45**, 963). Löslichkeit in Alkohol, verd. Alkohol, Benzol, Toluol, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff: ST., H., *J. pr.* [2] **113**, 152.

Carbanilsäure-[3-äthyl-phenylester], Phenylurethan des 3-Äthyl-phenols $C_{15}H_{15}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Äthyl-phenol und überschüssigem Phenylisocyanat in siedendem Petroleum (Kp: 170—200°) (STEINKOPF, HÖPNER, *J. pr.* [2] **113**, 141, 151). — Nadeln. F: 138,8°. Löslichkeit in Alkohol, verd. Alkohol, Benzol, Toluol, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff: ST., H.

Carbanilsäure-[4-äthyl-phenylester], Phenylurethan des 4-Äthyl-phenols $C_{15}H_{15}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (STEINKOPF, HÖPNER, *J. pr.* [2] **113**, 141, 151). — Nadeln. F: 120° (ST., H.; VAVON, MITCHOVITCH, *Bl.* [4] **45**, 963). Löslichkeit in Alkohol, verd. Alkohol, Benzol, Toluol, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff: ST., H.

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des Methyl-[4-brom-phenyl]-carbinols $C_{15}H_{14}O_2NBr$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_4Br$. Prismen (aus Alkohol). F: 103—104° (QUELET, *Bl.* [4] **45**, 88).

Carbanilsäure-[2.3-dimethyl-phenylester], Phenylurethan des 1.2.3-Xylenols $C_{15}H_{15}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus 2.3-Dimethyl-phenol und überschüssigem Phenylisocyanat in siedendem Petroleum (Kp: 170—200°) (STEINKOPF, HÖPNER, *J. pr.* [2] **113**, 141, 151). — Nadeln. F: 176°. Löslichkeit in Alkohol, verd. Alkohol, Benzol, Toluol, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff: ST., H.

Carbanilsäure-[3.4-dimethyl-phenylester], Phenylurethan des 1.2.4-Xylenols $C_{15}H_{15}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (STEINKOPF, HÖPNER, *J. pr.* [2] **113**, 141, 151). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 120°. Löslichkeit in Alkohol, verd. Alkohol, Benzol, Toluol, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff: ST., H.

Carbanilsäure-[2-methyl-benzylester], Phenylurethan des o-Tolylcarbinols $C_{15}H_{15}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. F: 79° (korr.) (KINDLER, *Ar.* **1927**, 400).

Carbanilsäure-[2.6-dimethyl-phenylester], Phenylurethan des 1.3.2-Xylenols $C_{15}H_{15}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus 2.6-Dimethyl-phenol und überschüssigem Phenylisocyanat in siedendem Petroleum (Kp: 170—200°) (STEINKOPF, HÖPNER, *J. pr.* [2] **113**, 141, 151). — Nadeln. F: 133°. Löslichkeit in Alkohol, verd. Alkohol, Benzol, Toluol, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff: ST., H.

Carbanilsäure-[2.4-dimethyl-phenylester], Phenylurethan des 1.3.4-Xylenols $C_{15}H_{15}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (STEINKOPF, HÖPNER, *J. pr.* [2] **113**, 139, 151). — Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 112°. Löslichkeit in Alkohol, verd. Alkohol, Benzol, Toluol, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff: ST., H.

Carbanilsäure-[3.5-dimethyl-phenylester], Phenylurethan des 1.3.5-Xylenols $C_{15}H_{15}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_3(CH_3)_2$ (E I 225). F: 151° (FROMM, ECKHARD, *B.* **56**, 953). Löslichkeit in Alkohol, verd. Alkohol, Benzol, Toluol, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff: STEINKOPF, HÖPNER, *J. pr.* [2] **113**, 152.

Carbanilsäure-[2.5-dimethyl-phenylester], Phenylurethan des 1.4.2-Xylenols $C_{15}H_{15}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ (H 328). F: 162° (FROMM, ECKHARD, *B.* **56**, 953). Löslichkeit in Alkohol, verd. Alkohol, Benzol, Toluol, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff: STEINKOPF, HÖPNER, *J. pr.* [2] **113**, 152.

Carbanilsäure-[4-methyl-benzylester], Phenylurethan des p-Tolylcarbinols $C_{15}H_{15}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. F: 78,5—79° (korr.) (KINDLER, *Ar.* **1927**, 401).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des Äthyl-[4-brom-phenyl]-carbinols $C_{16}H_{16}O_2NBr$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot C_6H_4Br$. Prismen. F: 102° (QUELET, *Bl.* [4] **45**, 90).

Carbanilsäure-[γ-phenyl-propylester], Phenylurethan des Hydrozimtalkohols $C_{16}H_{17}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Petroläther). F: 47—48° (WALBAUM, *B.* **33** [1900], 2300 Anm.; STRAUS, GRINDEL, *A.* **439**, 307).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 2-Methyl-6-äthyl-phenols $C_{16}H_{17}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Äther oder verd. Alkohol). F: 150—151° (v. AUWERS, BUNDESMANN, WIENERS, *A.* **447**, 180), 147—148° (v. AU., WITTIG, *B.* **57**, 1272). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, mäßig in Ligroin (v. AU., W.).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 5-Methyl-2-äthyl-phenols $C_{16}H_{17}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_2H_5$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 127—128° (v. AUWERS, BUNDESMANN, WIENERS, *A.* **447**, 178).

Carbanilsäure - [2.3.4 - trimethyl - phenylester], Phenylurethan des vic.-Hemellitenols $C_{16}H_{17}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_3$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 126,5—127,5° (v. AUWERS, WIENERS, *B.* **58**, 2817).

Carbanilsäure - [3.4.5 - trimethyl - phenylester], Phenylurethan des symm.-Hemellitenols $C_{16}H_{17}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_3$. Nadeln (aus Ligroin). F: 148—149° (v. AUWERS, WIENERS, *B.* **58**, 2818). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Carbanilsäure-[2.4.5-trimethyl-phenylester], Phenylurethan des Pseudocumenols $C_{16}H_{17}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_3$ (H 329). F: 111° (STEINKOPF, HÖPNER, *J. pr.* [2] **113**, 141). Löslichkeit in Alkohol, verd. Alkohol, Benzol, Toluol, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff: ST., H., *J. pr.* [2] **113**, 152.

Carbanilsäure-[2.4.6-trimethyl-phenylester], Phenylurethan des Mesitols $C_{16}H_{17}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_3$ (H 329). F: 142° (STEINKOPF, HÖPNER, *J. pr.* [2] **113**, 141). Löslichkeit in Alkohol, verd. Alkohol, Benzol, Toluol, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff: ST., H., *J. pr.* [2] **113**, 152.

Carbanilsäureester (Phenylurethan) einer Oxy-Verbindung $C_9H_{12}O$ **aus Braunkohle** (E II 6, 484) $C_{16}H_{17}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_9H_{11}$. F: 127° (FROMM, ECKHARD, *B.* **56**, 951; vgl. a. STEINKOPF, HÖPNER, *J. pr.* [2] **113**, 142).

Carbanilsäure-[4-butyl-phenylester], Phenylurethan des 4-Butyl-phenols $C_{17}H_{19}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 115° (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **117**, 115).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des Propyl-[4-brom-phenyl]-carbinols $C_{17}H_{18}O_2NBr$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_4Br$. Prismen. F: 83° (QUELET, *C. r.* **186**, 236; *Bl.* [4] **45**, 94).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des dl-Methyl-β-phenäthyl-carbinols (E II 6, 487) $C_{17}H_{19}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (H 329). F: 113° (SCHLUBACH, MIEDEL, *B.* **57**, 1685).

Carbanilsäure-[β-phenyl-butylester], Phenylurethan des 2-Phenyl-butanols-(1) $C_{17}H_{19}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Äther). F: 58—59° (RAMART, AMAGAT, *A. ch.* [10] **8**, 285). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, löslich in Äther.

Carbanilsäure-[β-phenyl-isobutylester], Phenylurethan des 2-Methyl-2-phenyl-propanols-(1) $C_{17}H_{19}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_5$ (E I 225). F: 59° (HALLER, RAMART, *C. r.* **174**, 1212).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 2-Methyl-6-propyl-phenols $C_{17}H_{19}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Ligroin). F: 110—111° (v. AUWERS, WITTIG, *B.* **57**, 1274).

Carbanilsäure-[2-methyl-5-isopropyl-phenylester], Carbanilsäure-carvacrylester, Phenylurethan des Carvacrols $C_{17}H_{19}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ (H 329). F: 135° (STEINKOPF, HÖPNER, *J. pr.* [2] **113**, 141), 138° (SHERK, *Am. J. Pharm.* **93**, 117; *C.* **1921** III, 218), 140° (TREIBS, SCHMIDT, *B.* **60**, 2339). Löslichkeit in Alkohol, verd. Alkohol, Benzol, Toluol, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff: ST., H., *J. pr.* [2] **113**, 152.

Carbanilsäure-[5-methyl-2-isopropyl-phenylester], Phenylurethan des Thymols $C_{17}H_{19}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$ (H 329; E I 225). F: 108° (STEINKOPF, HÖPNER, *J. pr.* [2] **113**, 141). Löslichkeit in Alkohol, verd. Alkohol, Benzol, Toluol, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff: ST., H., *J. pr.* [2] **113**, 152.

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des Dimethyl-p-tolyl-carbinols $C_{17}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (H 330). Nadeln (aus Petroläther). F: 118—119° (EPPLE, RUHEMANN, *B.* **59**, 298).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 2.4-Diäthyl-phenols $C_{17}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_3(C_2H_5)_2$. Krystalle (aus Ligroin). F: 96—99° (v. AUWERS, MAUSS, *A.* **460**, 274).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 4.5-Dimethyl-2-äthyl-phenols $C_{17}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot C_2H_5$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 113° (v. AUWERS, BUNDESMANN, WIENERS, *A.* **447**, 177).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 2.4-Dimethyl-6-äthyl-phenols $C_{17}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot C_2H_5$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 113,5° (v. AUWERS, BUNDESMANN, WIENERS, *A.* **447**, 180).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des γ-Methyl-β-phenyl-butylalkohols $C_{18}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CH_3)_2$. Krystalle (aus Äther). F: 70° (RAMART, AMAGAT, *A. ch.* [10] 8, 287). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther.

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 2.4-Dimethyl-6-propyl-phenols $C_{18}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. Krystalle. F: 112—112,5° (CLAISEN, TIETZE, *A.* **449**, 89).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 5-Methyl-2.4-diäthyl-phenols $C_{18}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_2(C_2H_5)_2\cdot CH_3$. Nadeln (aus Methanol). F: 109—110° (v. AUWERS, MAUSS, *A.* **460**, 271). Leicht löslich in Äther.

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 2.3.4-Trimethyl-6-äthyl-phenols $C_{18}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H(CH_3)_3\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 136—138° (v. AUWERS, BUNDESMANN, WIENERS, *A.* **447**, 190).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 2-Methyl-4-phenyl-pentanols-(5) $C_{19}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 78° (RAMART, AMAGAT, *A. ch.* [10] 8, 288). Löslich in Äther und Alkohol.

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des β-Äthyl-β-phenyl-butylalkohols $C_{19}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)_2\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 70° (BLONDEAU, *C. r.* **174**, 1426; *A. ch.* [10] **2**, 20). Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 1.2.4-Trimethyl-5-[β-oxy-propyl]-benzols $C_{19}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_2(CH_3)_3$. Tafeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 115,5—116,5° (HOLMBERG, *Svensk kem. Tidskr.* **40**, 305; *C.* **1929** I, 872).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des Luparenols (E II **6**, 517) $C_{22}H_{29}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{15}H_{23}$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 157° (CHAPMAN, *Soc.* **1928**, 1304).

Carbanilsäurecinnamylester, Phenylurethan des Zimtalkohols $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ (E I 225). F: 91—91,5° (PAULY, SCHMIDT, BÖHME, *B.* **57**, 1329).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des Allozimtalkohols (E II **6**, 528) $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Petroläther). F: 89,5° (BOURGUEL, YVON, *C. r.* **182**, 225; B., *Bl.* [4] **45**, 1084).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 4.6-Dichlor-2-allyl-phenols $C_{16}H_{13}O_2NCl_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. Prismen. F: 120° (CLAISEN, TIETZE, *A.* **449**, 99).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des Methyl-styryl-carbinols $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ (H 330). F: 92—93° (BURTON, *Soc.* **1929**, 457).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 2-β-Butenyl-phenols $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_3$. Nadeln (aus 90%igem Methanol). F: 65—66° (CLAISEN, TIETZE, *B.* **59**, 2351).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 2-[α-Methyl-allyl]-phenols $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)\cdot CH:CH_2$. Prismen (aus Methanol). F: 89,5—90,5° (CLAISEN, TIETZE, *B.* **59**, 2350).

Carbanilsäureester des 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthols-(1), Phenylurethan des Tetralols-(1) (E II **6**, 541) $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{11}$. Nadeln (aus Petroläther). F: 121° (BROCHET, CORNUBERT, *C. r.* **172**, 1500; *Bl.* [4] **31**, 1282), 121,5° (SCHROETER, D. R. P. 346948; *C.* **1922** II, 1141; *Frdl.* **14**, 492), 121—122° (STRAUS, ROHRBACHER, *B.* **54**, 57). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther (ST., R.). — Liefert beim Erhitzen auf 185—200° im Stickstoffstrom 1.2-Dihydro-naphthalin, Anilin und Kohlendioxyd (ST., R.).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des inaktiven 1.2.3.4 - Tetrahydro - naphthols - (2) $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{11}$ (H 330). Blättchen (aus Petroläther) oder Nadeln. F: 98° bis 99° (STRAUS, ROHRBACHER, *B.* **54**, 55), 99° (BROCHET, CORNUBERT, *C. r.* **172**, 1500; *Bl.* [4] **31**, 1284). — Zerfällt beim Erhitzen auf 185—200° im Stickstoffstrom in 1.2-Dihydro-naphthalin, Anilin und Kohlendioxyd (ST., R.).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 2 - [α.γ - Dimethyl - allyl] - phenols $C_{18}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH{:}CH \cdot CH_3$. Nadeln (aus Ameisensäure). F: 107—109° (CLAISEN, *A.* **442**, 227).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 2-Phenyl-penten-(4)-ols-(1) $C_{18}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH_2$. Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 78° (RAMART, AMAGAT, *A. ch.* [10] **8**, 289).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 2.4-Dimethyl-6-propenyl-phenols $C_{18}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CH{:}CH \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 135,5—136° (CLAISEN, TIETZE, *A.* **449**, 90).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 2.4-Dimethyl-6-allyl-phenols $C_{18}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 109° (CLAISEN, TIETZE, *A.* **449**, 88).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 4-Methyl-2-[α.γ-dimethyl-allyl]-phenols $C_{19}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH{:}CH \cdot CH_3$. Schmilzt bei 96,5—98,5°, wird bei 100° klar (CLAISEN, *A.* **442**, 229).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des Äthyl-[4-propenyl-phenyl]-carbinols $C_{19}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot CH_3$. Nadeln. F: 235—236° (QUELET, *Bl.* [4] **45**, 272).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 1-Phenyl-cyclohexanols-(2) $C_{19}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 138—139° (v. BRAUN, GRUBER, KIRSCHBAUM, *B.* **55**, 3671), ca. 135—136° (BEDOS, *C. r.* **177**, 112; *Bl.* [4] **39**, 297).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 2.2 - Dimethyl - 1 - phenyl - penten - (4) - ols - (1) $C_{20}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH_2$. Nadeln. F: 105—106° (HALLER, BAUER, RAMART, *A. ch.* [10] **2**, 274).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 1 - Benzyl - cyclohexanols - (4) (E II **6**, 551) $C_{20}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. F: 154—157° (v. BRAUN, BAYER, CASSEL, *B.* **60**, 2605).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des inaktiven Cyclohexyl-phenyl-carbinols $C_{20}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_{11}) \cdot C_6H_5$. F: 146—147° (GODCHOT, CAUQUIL, *C. r.* **186**, 956).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des inaktiven 1¹-Benzyl-isomenthols (E II **6**, 554) $C_{24}H_{31}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(C_3H_7) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Petroläther + Benzol). F: 139—140° (READ, SMITH, HUGHESDON, *Soc.* **125**, 136).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des inaktiven 2-Benzyl-isomenthols (E II **6**, 554) $C_{24}H_{31}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_8(CH_3)(C_3H_7) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 153—154° (READ, SMITH, HUGHESDON, *Soc.* **125**, 133).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des ac. Oktahydro-α-anthrols (E II **6**, 563) $C_{21}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_{14}H_{17}$ (H 331 als Carbanilsäure-oktahydroanthranylester bezeichnet). F: 153° (SCHROETER, *B.* **57**, 2022).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des ac. Oktahydro-β-anthrols (E II **6**, 563) $C_{21}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_{14}H_{17}$. F: 185° (v. BRAUN, BAYER, *A.* **472**, 110, 121). Schwer löslich in Methanol. — Liefert bei der Destillation ac. Oktahydro-β-anthrol, 1.2.3.4.5.6-Hexahydro-anthracen(?) (E II **5**, 472), Diphenylharnstoff und Kohlendioxyd (v. BR., B., *A.* **472**, 110).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des ac. Oktahydrophenanthrols-(1) (E II **6**, 564) $C_{21}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_{14}H_{17}$. Krystalle (aus Aceton oder Alkohol). F: 194° (SCHROETER, *B.* **57**, 2030).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des Benzyldihydrocarveols (E II **6**, 567) $C_{24}H_{29}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_8(CH_3)(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot C(CH_3){:}CH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 233—234° (MÜLLER, *B.* **54**, 1480; vgl. dagegen READ, SMITH, *Soc.* **121**, 575).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des α-Naphthyl-carbinols $C_{18}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_7$. Krystalle. F: 90° (DE POMMEREAU, *Bl.* [4] **31**, 695).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des [2-Methyl-naphthyl-(1)]-carbinols $C_{19}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_3$. F: 127—128° (ZIEGLER, TIEMANN, *B.* **55**, 3410).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des [1-Methyl-naphthyl-(2)]-carbinols $C_{19}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_3$. F: 125° (GILMAN, KIRBY, *Am. Soc.* **51**, 3478).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des [4-Methyl-naphthyl-(1)]-carbinols $C_{19}H_{17}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_{10}H_6\cdot CH_3$. Nadeln (aus Benzol oder verd. Alkohol). F: 103° (ZIEGLER, TIEMANN, *B.* 55, 3409).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des Acenaphthenols-(1) $C_{19}H_{15}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot HC\langle\rangle C_{10}H_6$ (H_2C). Blättchen (aus Alkohol). F: 137° (v. BRAUN, BAYER, *B.* 59, 923; MARQUIS, *C. r.* 182, 1228).

Carbanilsäureester des 2-Oxy-diphenylmethans, Phenylurethan des 2-Benzyl-phenols $C_{20}H_{17}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Benzol), Nadeln (aus Ligroin). F: 115° (STOERMER, FRICK, *B.* 57, 27), 117,5—118° (CLAISEN, *A.* 442, 239; D.R.P. 412169; *C.* 1925 II, 94; *Frdl.* 15, 268), 118° (SHORT, *Soc.* 1928, 528).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des dl-Phenylbenzylcarbinols $C_{21}H_{19}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. F: 94—95° (BANÚS, *An. Soc. españ.* 26, 396; *C.* 1929 II, 1414).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des Methyldiphenylcarbinols $C_{21}H_{19}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CH_3$. F: 119° (GIRAL, SÁNCHEZ, *An. Soc. españ.* 12 [1914], 212).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des β.β-Diphenyl-äthylalkohols $C_{21}H_{19}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 138—139° (RAMART, AMAGAT, *A. ch.* [10] 8, 291). Leicht löslich in Äther, Benzol und siedendem Alkohol.

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 6-Oxy-3-methyl-diphenylmethans $C_{21}H_{19}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. F: 144,5—145° (CLAISEN, *A.* 442, 241; D.R.P. 412169; *C.* 1925 II, 94; *Frdl.* 15, 268).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 6-Oxy-3-äthyl-diphenyls $C_{21}H_{19}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_3(C_2H_5)\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Schwerbenzin). F: 114—115° (v. AUWERS, WITTIG, *J. pr.* [2] 108, 107). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, mäßig in Benzin.

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 5.6.7.8-Tetrahydro-anthrols-(1) (E II 6, 641) $C_{21}H_{19}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{14}H_{13}$. Krystalle (aus Methanol). F: 153—154° (v. BRAUN, BAYER, *A.* 472, 103).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 5.6.7.8-Tetrahydro-anthrols-(2) (E II 6, 641) $C_{21}H_{19}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{14}H_{13}$. Nadeln (aus Alkohol). F: 150° (v. BRAUN, BAYER, *A.* 472, 106). — Liefert bei der Destillation 1.2-Dihydro-anthracen, 5.6.7.8-Tetrahydro-anthrol-(2), N.N'-Diphenyl-harnstoff und Kohlendioxyd (v. BR., B., *A.* 472, 107).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des inaktiven α.γ-Diphenyl-propylalkohols $C_{22}H_{21}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Petroläther). F: 83—84° (STRAUS, GRINDEL, *A.* 439, 295), 82—83° (PFEIFFER, Mitarb., *J. pr.* [2] 119, 114).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des α-Phenyl-γ-[2-chlor-phenyl]-propylalkohols $C_{22}H_{20}O_2NCl$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4Cl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 100,5° (PFEIFFER, Mitarb., *J. pr.* [2] 119, 121). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Ligroin.

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des β.γ-Diphenyl-propylalkohols $C_{22}H_{21}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Nadeln. F: 92—93° (RAMART, AMAGAT, *A. ch.* [10] 8, 290).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 6-Oxy-3-methyl-dibenzyls $C_{22}H_{21}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Methanol). F: 114—115° (SCHORIGIN, *B.* 58, 2034).

Carbanilsäure-[β.β-diphenyl-propylester], Phenylurethan des β.β-Diphenyl-propylalkohols $C_{22}H_{21}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CH_3$ (E I 226). Nadeln (aus Alkohol). F: 148° bis 149° (RAMART, AMAGAT, *A. ch.* [10] 8, 293). Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des β-Phenyl-β-p-tolyl-äthylalkohols $C_{22}H_{21}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 79—80° (RAMART, AMAGAT, *A. ch.* [10] 8, 292).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 2-Oxy-3-propyl-diphenyls $C_{22}H_{21}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_3(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Benzol + Schwerbenzin). F: 126,5—127,5° (v. AUWERS, WITTIG, *J. pr.* [2] 108, 110). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, mäßig in Benzol, schwer in Benzin.

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 6-Oxy-3-propyl-diphenyls $C_{22}H_{21}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_3(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Schwerbenzin + Benzol). F: 132—132,5° (v. AUWERS, WITTIG, *J. pr.* [2] 108, 112).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 2-Methyl-1.2-diphenyl-propanols-(1) $C_{23}H_{23}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Benzol). F: 137° (LÉVY, *Bl.* [4] **29**, 882).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 2.2 - Dimethyl - 1.3 - diphenyl - propanols - (1) $C_{24}H_{25}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 142° bis 143° (APOLIT, *A. ch.* [10] **2**, 75). Löslich in Äther und Benzol.

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 2-Phenyl-2-benzyl-butanols-(1) $C_{24}H_{25}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 117° (BLONDEAU, *C. r.* **174**, 1426; *A. ch.* [10] **2**, 25).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des Isopropyl-benzhydryl-carbinols $C_{24}H_{25}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH(C_6H_5)_2$. Krystallfäden (aus Isoamylacetat). F: 127,5° (DANILOW, Ж. **52**, 417; *C.* **1923** III, 1017). Sehr leicht löslich in Toluol und Petroläther, löslich in Alkohol und Isoamylacetat.

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 2 - Methyl - 1 - phenyl - 2 - benzyl - butanols - (1) $C_{25}H_{27}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 175° (APOLIT, *A. ch.* [10] **2**, 78). Löslich in Äther, Benzol und siedendem Alkohol.

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 2-Äthyl-1.2-diphenyl-butanols-(1) $C_{25}H_{27}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(C_2H_5)_2\cdot C_6H_5$. F: 157° (RAMART-LUCAS, ANAGNOSTOPOULOS, *C. r.* **186**, 1628; *Bl.* [4] **43**, 1354).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 2-Äthyl-1-phenyl-2-benzyl-butanols-(1) $C_{26}H_{29}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Körner. F: 156—157° (APOLIT, *A. ch.* [10] **2**, 81). Löslich in Äther, Benzol und siedendem Alkohol.

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 2.2 - Dimethyl - 1.3 - diphenyl - pentanols - (3) $C_{26}H_{29}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C(C_2H_5)(C_6H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 148° bis 149° (APOLIT, *A. ch.* [10] **2**, 95). Sehr leicht löslich in Äther und Benzol.

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 2-Äthyl-2-phenyl-1-p-tolyl-butanols-(1) $C_{26}H_{29}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C(C_2H_5)_2\cdot C_6H_5$. F: 166° (RAMART-LUCAS, ANAGNOSTOPOULOS, *C. r.* **186**, 1628; *Bl.* [4] **43**, 1354).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 2-Cinnamyl-phenols $C_{22}H_{19}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Benzin). F: 131,5—132° (CLAISEN, *A.* **442**, 235), 132° (CL., TIETZE, *B.* **58**, 280).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 2-[α-Phenyl-allyl]-phenols $C_{22}H_{19}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH:CH_2$. Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 91—91,5° (CLAISEN, TIETZE, *B.* **58**, 280).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 2-Oxy-3-propenyl-diphenyls $C_{22}H_{19}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_3(C_6H_5)\cdot CH:CH\cdot CH_3$. Nadeln (aus Benzol). F: 166—167,5° (v. AUWERS, WITTIG, *J. pr.* [2] **108**, 109). Leicht löslich in Aceton, mäßig in Benzol, Alkohol und Eisessig, schwer in Benzin.

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 2-Oxy-3-allyl-diphenyls $C_{22}H_{19}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_3(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. Nadeln (aus Benzol). F: 124,5—125,5° (v. AUWERS, WITTIG, *J. pr.* [2] **108**, 108). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, mäßig in Benzin.

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 4-Methyl-2-cinnamyl-phenols $C_{23}H_{21}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. F: 124,5—125° (CLAISEN, *Z. ang. Ch.* **36**, 478; *A.* **442**, 236).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 2-[α-Phenyl-allyl]-p-kresols (E II **6**, 666; **9**, 888) $C_{23}H_{21}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH:CH_2$. Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 113,5—114,5° (CLAISEN, TIETZE, *B.* **58**, 281).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 1.3-Diphenyl-cyclohexanols-(5) $C_{25}H_{25}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_9(C_6H_5)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 152° (PETROW, *B.* **62**, 644; Ж. **60**, 1445).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des höherschmelzenden 1.5 - Dichlor - 9 - oxymethyl-anthracens (E II **6**, 678) $C_{22}H_{15}O_2NCl_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_{14}H_7Cl_2$. Gelbe Krystalle (aus Aceton). F: 179° (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *B.* **59**, 2871). Leicht löslich in siedendem Benzol.

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des niedrigerschmelzenden 1.5-Dichlor-9-oxymethyl-anthracens (E II **6**, 678) $C_{22}H_{15}O_2NCl_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_{14}H_7Cl_2$. Nadeln (aus Benzol). F: 193° (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *B.* **59**, 2872).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 3.5-Diphenyl-phenols $C_{25}H_{19}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_3(C_6H_5)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 180° (PETROW, *B.* **62**, 644; Ж. **60**, 1444).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des β.β.γ-Triphenyl-propylalkohols $C_{28}H_{25}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Äther). F: 169° (RAMART, AMAGAT, *C. r.* **182**, 1343; *A. ch.* [10] 8, 295). Löslich in Äther und Alkohol.

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 1.5-Dichlor-10-benzyliden-9.10-dihydro-anthranols-(9) (E II **6**, 717) $C_{28}H_{19}O_2NCl_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{14}H_7Cl_2:CH\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol oder Petroläther). F: 104—106° (Zers.) (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *B.* **60**, 2360).

β) Kupplungsprodukte aus Carbanilsäure und acyclischen sowie isocyclischen Polyoxy-Verbindungen.

Äthylenglykol-[3-methoxy-phenyläther]-carbanilat, Phenylurethan des Resorcin-methyläther-[β-oxy-äthyläthers] $C_{16}H_{17}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Prismen (aus Benzol). F: 92° (SONN, PATSCHKE, *B.* **58**, 97). Leicht löslich in Äther, Alkohol und Essigester, etwas schwerer in Benzol, schwer in Ligroin.

Äthylenglykol-benzoat-carbanilat, Phenylurethan des Benzoesäure-[β-oxy-äthylesters] $C_{16}H_{15}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 115° (CRETCHER, PITTENGER, *Am. Soc.* **47**, 2562).

Monothioäthylenglykol-S-butyläther-O-carbanilat, Carbanilsäure-[β-butylmercapto-äthylester], Phenylurethan des β-Butylmercapto-äthylalkohols $C_{13}H_{19}O_2NS = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. Tafeln (aus Petroläther). F: 44,5° (BENNETT, HEATHCOAT, *Soc.* **1929**, 271).

Dicarbanilsäureester (Bis-phenylurethan) des rechtsdrehenden Propylenglykols (E II **1**, 539) $C_{17}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. Ein aus weitgehend racemisiertem d-Propandiol-(1.2) (α_D: +4,11° ohne Lösungsmittel; l = 10 cm) hergestelltes Präparat zeigte den Schmelzpunkt 145—146°; $[\alpha]_D^{21}$: —4,8° (Alkohol; c = 4) (LEVENE, WALTI, *J. biol. Chem.* **78**, 270).

Dicarbanilsäureester (Bis-phenylurethan) des linksdrehenden Propylenglykols (E II **1**, 540) $C_{17}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 145—146° (LEVENE, WALTI, *J. biol. Chem.* **78**, 272). $[\alpha]_D^{20}$: +12° (Alkohol; c = 4).

Dicarbanilsäureester (Bis-phenylurethan) des γ.γ'-Dioxy-dipropyläthers $C_{20}H_{24}O_5N_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2)_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 104—105° (ROJAHN, *B.* **54**, 3119).

Monothiotrimethylenglykol-S-propyläther-carbanilat, Phenylurethan des γ-Oxy-dipropylsulfids $C_{13}H_{19}O_2NS = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot [CH_2]_3\cdot S\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. Tafeln. F: 36° (BENNETT, HEATHCOAT, *Soc.* **1929**, 271).

Dicarbanilsäureester (Bis-phenylurethan) des γ.γ'-Dioxy-dipropylsulfids $C_{20}H_{24}O_4N_2S = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2)_2S$. Nadeln (aus Benzol). F: 146—148° (BENNETT, HOCK, *Soc.* **127**, 2673).

Dicarbanilsäureester (Bis-phenylurethan) des rechtsdrehenden Butandiols-(1.2) (E II **1**, 544) $C_{18}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 125—127° (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **74**, 349). $[\alpha]_D^{20}$: +23,7° (Alkohol; c = 4,6).

Dicarbanilsäureester (Bis-phenylurethan) des linksdrehenden Butandiols-(1.2) (E II **1**, 544) $C_{18}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 121—123° (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **74**, 347). $[\alpha]_D^{22}$: —19,8° (Alkohol; c = 6).

Dicarbanilsäureester (Bis-phenylurethan) des rechtsdrehenden Butandiols-(1.3) (E II **1**, 545) $C_{18}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 122—123°; $[\alpha]_D^{22}$: +54,8° (Alkohol; c = 3) (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **69**, 574). F: 127—129°; $[\alpha]_D^{20}$: +53,2° (Alkohol; c = 6) (L., WALTI, H., *J. biol. Chem.* **71**, 467).

Dicarbanilsäureester (Bis-phenylurethan) des Butandiols-(1.4), Tetramethylenglykoldicarbanilat $C_{18}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot [CH_2]_4\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (H 332). F: 179,5° (KIRNER, RICHTER, *Am. Soc.* **51**, 2505); schmilzt bei 183—183,5° (korr.), nach dem Abkühlen und Erstarren bei 163—164° (MÜLLER, *M.* **49**, 29).

Monothiotetramethylenglykol-S-äthyläther-O-carbanilat, Phenylurethan des Äthyl-[δ-oxybutyl]-sulfids $C_{13}H_{19}O_2NS = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot [CH_2]_4\cdot S\cdot C_2H_5$. Tafeln. F: 37° (BENNETT, HEATHCOAT, *Soc.* **1929**, 273).

Monothiotetramethylenglykol-S-phenyläther-O-carbanilat, Phenylurethan des [δ-Oxybutyl]-phenyl-sulfids $C_{17}H_{19}O_2NS = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot [CH_2]_4\cdot S\cdot C_6H_5$. Tafeln (aus Petroläther). F: 68,5° (BENNETT, HEATHCOAT, *Soc.* **1929**, 273).

Dicarbanilsäureester (Bis-phenylurethan) des linksdrehenden Butandiols-(2.3) (E II **1**, 547) $C_{18}H_{20}O_4N_2 = [C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)—]_2$[1]. Krystalle (aus Alkohol). F: 201° (unkorr.) (NEUBERG, KOBEL, *Bio. Z.* **160**, 254).

[1]) Präparate aus inaktivem oder nahezu inaktivem Ausgangsmaterial s. H 332; E I 227.

Dicarbanilsäureester (Bis-phenylurethan) des rechtsdrehenden Pentandiols-(1.2) (E II 1, 548) $C_{19}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 108—110° (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **77**, 561; **83**, 589). $[\alpha]_D^{20}$: +16,5° (Alkohol; c = 4,5) (L., H., *J. biol. Chem.* **77**, 561).

Dicarbanilsäureester (Bis-phenylurethan) des linksdrehenden Pentandiols-(1.2) (E II 1, 548) $C_{19}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 110—113° (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **77**, 559). $[\alpha]_D^{20}$: —12,2° (Alkohol; c = 5).

Dicarbanilsäureester (Bis-phenylurethan) des linksdrehenden Pentandiols-(1.4) (E II 1, 548) $C_{19}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 131—133° (LEVENE, HALLER, WALTI, *J. biol. Chem.* **72**, 594). $[\alpha]_D^{20}$: —0,7° (Alkohol; c = 4).

Dicarbanilsäureester (Bis-phenylurethan) des Pentamethylenglykols $C_{19}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot [CH_2]_5 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol), Krystalle (aus Alkohol und Chloroform). F: 174° (BENNETT, HEATHCOAT, *Soc.* **1929**, 273); schmilzt bei 174—175° (korr.), nach dem Abkühlen der Schmelze und Erstarren bei 142—143° (korr.), nach mehrstündigem Aufbewahren der erstarrten Schmelze wieder bei 174—175° (MÜLLER, RÖLZ, *M.* **50**, 107).

Monothiopentamethylenglykol-S-methyläther-O-carbanilat, Carbanilsäureester (Phenylurethan) des ε-Methylmercapto-n-amylalkohols $C_{13}H_{19}O_2NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot S \cdot CH_3$. Tafeln. F: 43,5° (BENNETT, HEATHCOAT, *Soc.* **1929**, 274).

Monothiopentamethylenglykol-S-phenyläther-O-carbanilat, Carbanilsäureester (Phenylurethan) des ε-Phenylmercapto-n-amylalkohols $C_{18}H_{21}O_2NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot S \cdot C_6H_5$. Tafeln (aus Petroläther). F: 59° (BENNETT, HEATHCOAT, *Soc.* **1929**, 274).

Dicarbanilsäureester (Bis-phenylurethan) des Heptamethylenglykols $C_{21}H_{26}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot [CH_2]_7 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (E I 227). F: 137° (korr.) (MÜLLER, RÖLZ, *M.* **48**, 736).

Dicarbanilsäureester (Bis-phenylurethan) des 3-Äthyl-hexandiols-(3.6) $C_{22}H_{28}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot [CH_2]_3 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Benzol). F: 106° (CARRIÈRE, *A. ch.* [9] **17**, 118). Löslich in Alkohol.

Dicarbanilsäureester (Bis-phenylurethan) des linksdrehenden 2.5-Dimethyl-hexandiols-(2.3) (E II 1, 557) $C_{22}H_{28}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. F: 186° (KANAO, YAGUCHI, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 72; *C.* **1928** II, 52).

Dicarbanilsäureester (Bis-phenylurethan) des 3-Äthyl-octandiols-(3.6) $C_{24}H_{32}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Krystallpulver (aus Toluol + Petroläther). F: 121° (CARRIÈRE, *A. ch.* [9] **17**, 106).

Dicarbanilsäureester (Bis-phenylurethan) des linksdrehenden 2-Methyl-5-äthyl-heptandiols-(4.5) (E II 1, 561) $C_{24}H_{32}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. F: 122° (KANAO, YAGUCHI, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 71; *C.* **1928** II, 52).

Dicarbanilsäureester (Bis-phenylurethan) des Undecandiols-(1.10) $C_{25}H_{34}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_9 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Benzol und Alkohol). F: 93—94° (CHUIT, Mitarb., *Helv.* **9**, 1081).

Dicarbanilsäureester (Bis-phenylurethan) des Undecandiols-(1.11) $C_{25}H_{34}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot [CH_2]_{11} \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Blättchen oder Nadeln (aus Benzol und Alkohol). F: 139° bis 140° (CHUIT, Mitarb., *Helv.* **9**, 1082). Schwer löslich in Alkohol und Benzol, sehr schwer in Petroläther.

Dicarbanilsäureester (Bis-phenylurethan) des 3.6-Diäthyl-octandiols-(3.6) $C_{26}H_{36}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Benzol). F: 187° bis 188° (CARRIÈRE, *A. ch.* [9] **17**, 114).

Dicarbanilsäureester (Bis-phenylurethan) des höherschmelzenden (trans-)Cyclopentandiols-(1.2) $C_{19}H_{20}O_4N_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O)_2C_5H_8$ (H 332; E I 228). F: 221° (VAN LOON, *Versl. Akad. Amsterdam* **28**, 214; *C.* **1920** I, 331).

Dicarbanilsäureester (Bis-phenylurethan) des niedrigerschmelzenden (cis-)Cyclopentandiols-(1.2) $C_{19}H_{20}O_4N_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O)_2C_5H_8$ (E I 228). F: 205° (VAN LOON, *Versl. Akad. Amsterdam* **28**, 214; *C.* **1920** I, 331).

Dicarbanilsäureester (Bis-phenylurethan) des cis-Chinits (E II 6, 747) $C_{20}H_{22}O_4N_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O)_2C_6H_{10}$. Krystalle (aus Eisessig). F: 188° (Maquennescher Block) (PALFRAY, ROTHSTEIN, *C. r.* **186**, 874; *Bl.* [4] **43**, 1127). Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, leicht in siedendem Eisessig.

Dicarbanilsäureester (Bis-phenylurethan) des trans-Chinits $C_{20}H_{22}O_4N_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O)_2C_6H_{10}$. Blättchen (aus Eisessig). F: 262° (Maquennescher Block) (PALFRAY, ROTHSTEIN, *Bl.* [4] **43**, 1127). Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.

Dicarbanilsäureester (Bis-phenylurethan) des höherschmelzenden 1-Methyl-cyclohexan-diols-(3.4) (E II 6, 751) $C_{21}H_{24}O_4N_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O)_2C_6H_9\cdot CH_3$. F: 176—177° (GODCHOT, BEDOS, *C. r.* **175**, 1412).

Dicarbanilsäureester (Bis-phenylurethan) des Homocamphersäureglykols (E II 6, 756) $C_{25}H_{32}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_5H_5(CH_3)_3\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 115—115,5° (PALFRAY, *C. r.* **174**, 1237; *A. ch.* [9] **20**, 337, 338). $[\alpha]_D^{21}$: +31,5° (Alkohol; c = 6).

Dicarbanilsäureester (Bis-phenylurethan) des Butin-(1)-diols-(3.4) $C_{18}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(C\!:\!CH)\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Benzol). F: 134—134,5° (LESPIEAU, *C. r.* **180**, 443; *Bl.* [4] **43**, 204). — Die äther. Lösung gibt mit ammoniakalischer Kupfer(I)-chlorid-Lösung einen gelben Niederschlag.

Dicarbanilsäureester (Bis-phenylurethan) des β-[2-Oxy-camphanyl-(3)]-äthylalkohols (E II 6, 760) $C_{26}H_{32}O_4N_2 = C_8H_{14}{<}\begin{matrix}CH\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5\\ CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5\end{matrix}$. Zähe Masse; trocknet im Vakuum unter Bildung fast farbloser Blättchen ein (PALFRAY, *A. ch.* [9] **20**, 375).

Dicarbanilsäureester (Bis-phenylurethan) des 1.1'-Bismenthols (E II 6, 762) $C_{34}H_{48}O_4N_2 = \left[(CH_3)_2CH\cdot HC{<}\begin{matrix}CH(O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\\ CH_2 \text{———————} CH_2\end{matrix}{>}C(CH_3)\text{—}\right]_2$. Krystallpulver (aus Benzol + Ligroin). Erweicht bei 150—152°; F: 198—200° (CARTER, READ, *J. Soc. chem. Ind.* **45** [1926], 46 T).

Dicarbanilsäureester (Bis-phenylurethan) des „Tricyclononandiols" (E II 6, 762) $C_{23}H_{24}O_4N_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O)_2C_9H_{12}$. Nadeln (aus Chloroform). F: 201° (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **104**, 194).

Carbanilsäure-[2-methoxy-phenylester], Phenylurethan des Guajacols $C_{14}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (H 333). F: 148° (WINKELBLECH, *J. am. pharm. Assoc.* **13**, 619; *C.* **1924** II, 2838).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 5-Oxy-2.4'-dimethyl-diphenyläthers $C_{21}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Nadeln (aus Benzol). F: 137—137,5° (PUMMERER, MELAMED, PUTTFARCKEN, *B.* **55**, 3129).

Carbanilsäure-[4-methoxy-benzylester], Phenylurethan des Anisalkohols $C_{15}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (H 333). F: 92,2° (korr.) (KINDLER, *Ar.* **1927**, 401).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 4-Oxy-3-methoxy-1-äthyl-benzols $C_{16}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_3(C_2H_5)\cdot O\cdot CH_3$. F: 107° (ROCHUSSEN, *J. pr.* [2] **105**, 123).

Carbanilsäureester des 4-Oxy-3-methoxy-1-propyl-benzols, Phenylurethan des Dihydroeugenols $C_{17}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_3(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot CH_3$. Tafeln (aus Alkohol). F: 117,5° bis 118° (CLAISEN, TIETZE, *A.* **449**, 96).

Carbanilsäureester des 3-Oxy-4-äthoxy-1-propyl-benzols, Phenylurethan des Dihydrosafroeugenols $C_{18}H_{21}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_3(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot C_2H_5$. F: 79—81° (KAFUKU, *Acta phytoch.* **2**, 117; *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 521, S. 1; *C.* **1926** I, 69).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des γ-[4-Methoxy-phenyl]-propylalkohols $C_{17}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot [CH_2]_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. F: 67° (RAMART-LUCAS, AMAGAT, *C. r.* **188**, 640).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 2-Oxy-3-methoxy-1-phenyl-propans $C_{17}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_2\cdot O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Petroläther). F: 56° (RIBAS, *An. Soc. españ.* **26**, 130; *C.* **1928** II, 40).

Dicarbanilsäureester (Bis-phenylurethan) des Thymohydrochinons (E II 6, 901) $C_{24}H_{24}O_4N_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 232—233° (SHERK, *Am. J. Pharm.* **93**, 118; *C.* **1921** III, 218). Schwer löslich in Benzol, Essigester, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Alkohol.

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des höherschmelzenden „Isosafroeugenols" (E II 6, 918) $C_{18}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_3(CH\!:\!CH\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. Krystalle. F: 123° (KAFUKU, *Acta phytoch.* **2**, 116; *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 521, S. 1; *C.* **1926** I, 69).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des „Safroeugenols" (E II 6, 923) $C_{18}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_3(CH_2\cdot CH\!:\!CH_2)\cdot O\cdot C_2H_5$. Krystalle. F: 57,5—59° (KAFUKU, *Acta phytoch.* **2**, 114; *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 521, S. 1; *C.* **1926** I, 69).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 4-Oxy-5-methoxy-1-propyl-3-propenyl-benzols $C_{20}H_{23}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_2(CH_2\cdot C_2H_5)(CH\!:\!CH\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. Prismen. F: 98—99° (CLAISEN, TIETZE, *A.* **449**, 97).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 4-Oxy-5-methoxy-1-propyl-3-allyl-benzols $C_{20}H_{23}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_2(CH_2\cdot C_2H_5)(CH_2\cdot CH\!:\!CH_2)\cdot O\cdot CH_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 103,5° (CLAISEN, TIETZE, *A.* **449**, 97).

Dicarbanilsäureester (Bis-phenylurethan) des Betulins (E II 6, 937) $C_{44}H_{60}O_4N_2$ = $(C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O)_2C_{30}H_{48}$. Krystalle (aus Äther oder Benzol). F: 178—180° (K. VESTERBERG, R. VESTERBERG, *Ark. Kemi* **9**, Nr. 27, S. 14; *C.* **1926** II, 441). — Zersetzt sich beim Erhitzen bis auf 300° unter Bildung von N.N'-Diphenyl-harnstoff und Kohlendioxyd.

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des β-Phenyl-β-[2-methoxy-phenyl]-äthylalkohols $C_{22}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Krystalle (aus Ligroin). F: 107° (STOERMER, FRICK, *B.* **57**, 28).

Monocarbanilsäureester (Monophenylurethan) des α-Phenyl-γ-[2-oxy-phenyl]-propylalkohols $C_{22}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Krystalle (aus Toluol). F: 124° (STOERMER, CHYDENIUS, SCHINN, *B.* **57**, 78). Unlöslich in Petroläther. Löslich in Natronlauge.

Dicarbanilsäureester (Bis-phenylurethan) des α-Phenyl-γ-[2-oxy-phenyl]-propylalkohols $C_{29}H_{26}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. F: 52° (STOERMER, CHYDENIUS, SCHINN, *B.* **57**, 78). Löslich in Petroläther.

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 2-Äthyl-2-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-butanols-(1) $C_{26}H_{29}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot C_6H_5$. Nadeln. F: 122° (RAMART-LUCAS, ANAGNOSTOPOULOS, *C. r.* **186**, 1629; *Bl.* [4] **43**, 1354).

Dicarbanilsäureester (Bis-phenylurethan) des cis-1.5-Dichlor-9.10-dioxy-9.10-dihydroanthracens (E II 6, 991) $C_{28}H_{20}O_4N_2Cl_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O)_2C_{14}H_8Cl_2$. Krystalle (aus Pyridin + verd. Alkohol). F: 222° (Zers.) (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *R.* **44**, 735).

Dicarbanilsäureester (Bis-phenylurethan) des trans-1.5-Dichlor-9.10-dioxy-9.10-dihydroanthracens (E II 6, 991) $C_{28}H_{20}O_4N_2Cl_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O)_2C_{14}H_8Cl_2$. Krystallpulver (aus Nitrobenzol). F: 278—280° (Zers.) (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *R.* **44**, 736). Sehr schwer löslich in allen Lösungsmitteln.

Glycerin-α.α'-distearat-β-carbanilat, Phenylurethan des α.α'-Distearins (E II 2, 356) $C_{46}H_{81}O_6N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3)_2$. F: 73° (GRÜN, WITTKA, *B.* **54**, 283).

Dicarbanilsäureester (Bis-phenylurethan) des Glycerin-α-methyläthers $C_{18}H_{20}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 118—119° (HIBBERT, WHELEN, CARTER, *Am. Soc.* **51**, 305).

Dicarbanilsäureester (Bis-phenylurethan) des Glycerin-β-methyläthers $C_{18}H_{20}O_5N_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2)_2CH \cdot O \cdot CH_3$. Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 102° (HIBBERT, WHELEN, CARTER, *Am. Soc.* **51**, 305).

Dicarbanilsäureester des Glycerin-α-cetyläthers, Bis-phenylurethan des Chimylalkohols (E II 1, 590) $C_{33}H_{50}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 98° (DRUMMOND, BAKER, *Biochem. J.* **23**, 286).

Dicarbanilsäureester des rechtsdrehenden Glycerin-α-n-octadecyläthers, Bis-phenylurethan des Batylalkohols (E II 1, 590) $C_{35}H_{54}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot [CH_2]_{17} \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol oder wäßr. Aceton). F: 98° (HEILBRON, OWENS, *Soc.* **1928**, 944), 98,5—99° (DRUMMOND, BAKER, *Biochem. J.* **23**, 287).

Glycerin-α-laurat-α'.β-dicarbanilat, Bis-phenylurethan des α-Monolaurins (E II 2, 320) $C_{29}H_{40}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$. Blättchen (aus Petroläther), F: 92—94°, nach monatelangem Aufbewahren 87—89° (E. FISCHER, BERGMANN, BÄRWIND, *B.* **53**, 1602). Sehr leicht löslich in Chloroform, Aceton, Benzol und Essigester, etwas schwerer in Äther und heißem Alkohol, sehr schwer in Petroläther. Wird beim Reiben stark elektrisch.

Glycerin-α-stearat-α'.β-dicarbanilat, Bis-phenylurethan des α-Monostearins (E II 2, 354) $C_{35}H_{52}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3$. Krystalle (aus Benzol + Essigester). F: 86°; an einem zweiten Präparat wurde der Schmelzpunkt 89° beobachtet (GRÜN, WITTKA, *B.* **54**, 289).

Glycerin-α-benzoat-α'.β-dicarbanilat, Bis-phenylurethan des α-Monobenzoins (E II 9, 121) $C_{24}H_{22}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol oder Alkohol + Petroläther). F: 135—136° (korr.) (E. FISCHER, BERGMANN, BÄRWIND, *B.* **53**, 1595). Leicht löslich in Äther, Chloroform, Aceton und warmem Benzol, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther.

Tricarbanilsäureester des Pentin-(1)-triols-(3.4.5), Tris-phenylurethan des α-Acetylenylglycerins $C_{26}H_{23}O_6N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH(O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5)]_2 \cdot C \vdots CH$ [1]). Nadeln (aus

[1]) Formulierung des Ausgangsmaterials als dl-erythro-Pentin-(1)-triol-(3.4.5)

$$HO \cdot CH_2 \cdot \underset{OH}{\overset{H}{C}} — \underset{OH}{\overset{H}{C}} \cdot C \vdots CH$$

: RAPHAEL, *Soc.* **1949** Spl., S. 45.

verd. Alkohol). F: 204—206° (unkorr.)[1]) (LESPIEAU, *Bl.* [4] **43**, 659, 660). Löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des Äthyl-[3.5-dimethoxy-phenyl]-carbinols $C_{18}H_{21}O_4N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. Blättchen (aus Ligroin). F: 86—87° (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **107**, 107).

Monocarbanilsäureester (Monophenylurethan) des Coniferylalkohols (E II **6**, 1093) $C_{17}H_{17}O_4N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot OH$. Aus Benzol + Petroläther. F: 108° (PAULY, FEUERSTEIN, *B.* **62**, 305).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 3-Methoxy-4-methoxymethoxy-zimtalkohols $C_{19}H_{21}O_5N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 86° (PAULY, FEUERSTEIN, *B.* **62**, 305).

Heptacarbanilsäureester (Heptakis-phenylurethan) des Volemits (E II **1**, 613) $C_{56}H_{51}O_{14}N_7$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot[CH(O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)]_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. F: 266° (Zers.) (ETTEL, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 293; *C.* **1929** II, 714). Unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

γ) Kupplungsprodukte aus Carbanilsäure und acyclischen sowie isocyclischen Oxo- und Oxy-oxo-Verbindungen.

Carbanilsäure-[β.β.β-trichlor-α-äthoxy-äthylester], Phenylurethan des Chloralalkoholats $C_{11}H_{12}O_3NCl_3$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CCl_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chloralalkoholat (E II **1**, 680) durch Umsetzung mit Phosgen bei Gegenwart von Dimethylanilin in Äther und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Anilin unter Kühlung (KALLE & Co., D.R.P. 430732; *C.* **1926** II, 1160; *Frdl.* **15**, 1482). — Nadeln. F: 78°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des Cyclohexen-(1)-ol-(2)-ons-(3) (E II **7**, 526) $C_{13}H_{13}O_3N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C{<}{\begin{smallmatrix}CO\cdot CH_2\\ CH\cdot CH_2\end{smallmatrix}}{>}CH_2$. Krystalle. F: 124° (WALLACH, *A.* **437**, 174).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 1-Methyl-cyclopenten-(1)-ol-(2)-ons-(3) (E II **7**, 527) $C_{13}H_{13}O_3N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C{<}{\begin{smallmatrix}CO - CH_2\\ C(CH_3)\cdot CH_2\end{smallmatrix}}$. Krystalle (aus Benzol). F: 140—142° (ROJAHN, RÜHL, *Ar.* **1926**, 224). Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Pyridin, löslich in Xylol, Alkohol und Benzol. — Nimmt in Gegenwart von Palladiumkohle in Alkohol 2 Atome Wasserstoff auf unter Bildung einer bei 90—95° schmelzenden Verbindung.

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des Buccocamphers (E II **7**, 540) $C_{17}H_{21}O_3N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C{<}{\begin{smallmatrix}C(CH_3) - CH_2\\ CO\cdot CH[CH(CH_3)_2]\end{smallmatrix}}{>}CH_2$ (H 338). Krystalle (aus verd. Alkohol oder Aceton). F: 113° (ASAHINA, MITUHORI, *J. pharm. Soc. Japan* **1922**, Nr. 482, S. 2; *C.* **1922** III, 363; A., KUWADA, *J. pharm. Soc. Japan* **1923**, Nr. 491, S. 2; *C.* **1923** I, 1391), 113—114° (WALLACH, *A.* **437**, 158).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 6-Oxy-l-epicamphers (E II **8**, 25) $C_{17}H_{21}O_3N$ = $C_8H_{14}{<}{\begin{smallmatrix}CO\\ CH\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}}$. Schwer krystallisierende Nadeln. Schmilzt bei ungefähr 110° (BREDT, GOEB, *J. pr.* [2] **101**, 286).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des festen 3-[β-Oxy-propyl]-d-camphers (E II **8**, 29) $C_{20}H_{27}O_3N$ = $C_8H_{14}{<}{\begin{smallmatrix}CO\\ CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}}$. Krystalle. F: 120—120,5° (HALLER, RAMART-LUCAS, *C. r.* **174**, 788). $[\alpha]_D$: +5,8° (Alkohol).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des flüssigen 3-[β-Oxy-propyl]-d-camphers (E II **8**, 29) $C_{20}H_{27}O_3N$ = $C_8H_{14}{<}{\begin{smallmatrix}CO\\ CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}}$. Nadeln. F: 116—117° (HALLER, RAMART-LUCAS, *C. r.* **173**, 119), 117—117,5° (H., R.-L., *C. r.* **174**, 788). $[\alpha]_D$: +44,5° (Alkohol) (H., R.-L., *C. r.* **173**, 119; **174**, 789).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des Methylbenzoylcarbinols $C_{16}H_{15}O_3N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, LUDEWIG, MÜLLER, *A.* **526** [1936], 157, 163. — *B.* Bei der Einwirkung von Phenylisocyanat auf Methylbenzoylcarbinol (E II 8,

[1]) RAPHAEL (*Soc.* **1949** Spl., S. 47) erhielt beim Umlösen aus Alkohol zunächst bei 201—205° schmelzende Krystalle, bei weiterer Krystallisation Nadeln vom Schmelzpunkt 178—180°.

104) (v. Au., Mauss, *Bio. Z.* **192**, 212, 226; v. Au., L., M., *A.* **526**, 157, 169). Bildet sich in langsamer Reaktion neben anderen Produkten bei der Umsetzung von dl-Phenylacetylcarbinol (E II 8, 105) mit Phenylisocyanat (v. Au., L., M., *A.* **526**, 157, 163). — Blättchen (aus Benzol). F: 143—144° (v. Au., M.), 144—145° (v. Au., L., M.). Leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwerer in Alkohol, Äther und Benzol (v. Au., M.). — Gibt beim Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure 5-Methyl-3.4-diphenyl-oxazolon-(2) (v. Au., M., *Bio. Z.* **192**, 224).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 2-Oxy-hydrindons-(1) $C_{16}H_{13}O_3N$ = $C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>CH\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Petroläther). F: 133—134° (Ishiwara, *J. pr.* [2] **108**, 198).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des dl-Benzoins $C_{21}H_{17}O_3N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$ (H 338). F: 163° (v. Auwers, Mauss, *Bio. Z.* **192**, 223). — Geht beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure in 3.4.5-Triphenyl-oxazolon-(2) über.

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des ms-Benzyl-benzoins (E II 8, 248) $C_{28}H_{23}O_3N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C(C_6H_5)(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Aceton). F: 221° (Scheuing, Hensle, *A.* **440**, 83).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 2-[α-Oxy-benzyl]-indandions-(1.3) $C_{23}H_{17}O_4N$ = $C_6H_4<^{CO}_{CO}>CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Methanol). F: 154—155° (Radulescu, Georgescu, *Bl.* [4] **37**, 1074). Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe.

δ) Kupplungsprodukte aus Carbanilsäure und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-carbonsäuren.

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des Milchsäuremethylesters $C_{11}H_{13}O_4N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. F: 67—68° (Blaise, Montagne, *C. r.* **174**, 1554).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des α-Oxy-isobuttersäure-methylesters $C_{12}H_{15}O_4N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. F: 78—79° (Blaise, Montagne, *C. r.* **174**, 1554).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des ω-Oxy-pelargonsäure-methylesters $C_{17}H_{25}O_4N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot [CH_2]_8\cdot CO_2\cdot CH_3$. Krystalle (aus Petroläther oder Benzol + Petroläther). F: 53—54° (korr.) (Lycan, Adams, *Am. Soc.* **51**, 628).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des ω-Oxy-caprinsäure-methylesters $C_{18}H_{27}O_4N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot [CH_2]_9\cdot CO_2\cdot CH_3$. Krystalle (aus Petroläther oder Benzol + Petroläther). F: 54° bis 55° (korr.) (Lycan, Adams, *Am. Soc.* **51**, 628).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des ω-Oxy-undecylsäure-methylesters $C_{19}H_{29}O_4N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot [CH_2]_{10}\cdot CO_2\cdot CH_3$. Krystalle (aus Petroläther oder Benzol + Petroläther). F: 64,5—65,5° (korr.) (Lycan, Adams, *Am. Soc.* **51**, 628).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des ω-Oxy-laurinsäure-methylesters $C_{20}H_{31}O_4N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot [CH_2]_{11}\cdot CO_2\cdot CH_3$. Krystalle (aus Petroläther oder Benzol + Petroläther). F: 64—65° (korr.) (Lycan, Adams, *Am. Soc.* **51**, 628).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des ω-Oxy-tridecylsäure-methylesters $C_{21}H_{33}O_4N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot [CH_2]_{12}\cdot CO_2\cdot CH_3$. Krystalle (aus Methanol, Petroläther oder Benzol + Petroläther). F: 73,5—74° (korr.) (Noller, Adams, *Am. Soc.* **48**, 1087; Lycan, A., *Am. Soc.* **51**, 628).

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 1.1.2-Trimethyl-2-[α-oxy-isopropyl]-5-cyan-cyclopentans $C_{19}H_{26}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C_5H_5(CH_3)_3\cdot CN$. Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 169—170° (Quecksilberbad) (Haller, Salmon-Legagneur, *C. r.* **180**, 1622; S.-L., *A. ch.* [10] **8**, 10). Löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 4-Oxymethyl-benzoesäure-äthylesters $C_{17}H_{17}O_4N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 107° (Case, *Am. Soc.* **47**, 1147). Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser.

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 3-Nitro-4-oxymethyl-benzoesäure-äthylesters $C_{17}H_{16}O_6N_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 125° bis 126° (Case, *Am. Soc.* **47**, 3007).

Carbanilsäureester des α-Oxy-zimtsäure-äthylesters, Phenylurethan der Enolform des Phenylbrenztraubensäureäthylesters $C_{18}H_{17}O_4N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Wurde einmal aus der flüssigen Enolform des Phenylbrenztraubensäureäthylesters (E II 10, 473) und Phenylisocyanat bei 10—15° erhalten (Gault, Weick, *Bl.* [4] **31**, 1004). — Krystalle (aus Alkohol). F: 128,5°.

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des Oxymethylen-α-naphthyl-acetonitrils (E II **10**, 515) $C_{20}H_{14}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH:C(C_{10}H_7)\cdot CN$. Gelbliche mikroskopische Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff). F: 158—159° (Zers.) (Wislicenus, Butterfass, Koken, *A.* **436**, 75). Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigester und Benzol, löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in Ligroin.

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des Oxymethylen-β-naphthyl-acetonitrils (E II 10, 515) $C_{20}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH:C(C_{10}H_7) \cdot CN$. Nadeln (aus Benzol). F: 178° (Zers.) (WISLICENUS, RIETHMÜLLER, *A*. **436**, 85).

Dicarbanilsäureester (Bis-phenylurethan) des Schellolsäure-dimethylesters (E II 10, 391) $C_{31}H_{34}O_8N_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O)_2C_{13}H_{16}(CO_2 \cdot CH_3)_2$. Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 92—94° (Zers.) (HARRIES, NAGEL, *B*. **55**, 3845). Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Essigester und Benzol, leicht in Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Petroläther.

ε) Esterartige Kupplungsprodukte aus Carbanilsäure und acyclischen Amino-oxy-Verbindungen.

Carbanilsäureester (Phenylurethan) des β-Oxy-α-[β-diäthylamino-äthyl]-buttersäure-äthylesters $C_{19}H_{30}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. Öl (Höchster Farbw., D.R.P. 364038; *C*. **1923** II, 189; *Frdl*. **14**, 1244). — Hydrochlorid. Krystalle (aus Essigester). F: 136°.

ζ) Kupplungsprodukte aus Carbanilsäure und anorganischen Säuren.

Carbanilsäurechlorid, Chlorameisensäureanilid, Chlorformanilid $C_7H_6ONCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot COCl$ (H 346; E I 230). *B*. Entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in Phenylisocyanat (H 346) in guter Ausbeute (GATEWOOD, *Am. Soc*. **47**, 410). Konnte nach den Angaben von FOLIN (*Am*. **19**, 337; H 346) nicht erhalten werden (G.). — Zersetzt sich an der Luft unter Bildung von Anilinhydrochlorid (G., *Am. Soc*. **47**, 412). Bei der Einw. von Wasser entsteht erst Phenylisocyanat, dann N.N'-Diphenyl-harnstoff; beim Behandeln mit Sodalösung bildet sich sofort N.N'-Diphenyl-harnstoff (BRADY, DUNN, *Soc*. **123**, 1803). [BEHRLE]

η) Kupplungsprodukte aus Carbanilsäure und Ammoniak.

Phenylharnstoff $C_7H_8ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (H 346; E I 230). *B*. und *Darst*. Zur Darstellung durch Kochen von Anilinhydrochlorid mit Harnstoff in Wasser (E I 230, 231) vgl. DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc*. **45**, 1817. Phenylharnstoff entsteht auch neben N.N'-Diphenylharnstoff beim Kochen von freiem Anilin mit Harnstoff in Wasser (D., BL., *Am. Soc*. **45**, 1818; D., *Pr. nation. Acad. USA*. **11** [1925], 69) und beim Erhitzen von Anilin mit Harnstoff auf 160° (vgl. a. H 346) (D., UNDERWOOD, *Am. Soc*. **44**, 2600; D.). Beim Erhitzen von Anilin mit Harnstoff in Gegenwart von Phosphorpentoxyd auf 110° (ROY, RÂY, *J. indian chem. Soc*. **4**, 340; *C*. **1928** I, 489). Bei der Einw. von Nitroharnstoff auf Anilin in Wasser (D., BL., *Am. Soc*. **51**, 1797; D.). Beim Lösen von N-Chlor-benzamid in Ammoniak (ELLIOTT, *Soc*. **121**, 205).

Brechungsindices der Krystalle: MOORE, GATEWOOD, *Am. Soc*. **45**, 144. F: 147° (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc*. **45**, 1818), 148° (korr.) (BERGMANN, DELIS, *A*. **458**, 84). Zur magnetischen Susceptibilität vgl. PASCAL, *C. r*. **182**, 216. Adsorption aus wäßr. Lösung an Blutkohle: WARBURG, *Bio. Z*. **119**, 158. Einfluß auf die Adsorption von Adrenalin aus wäßr. Lösungen an Tierkohle: ZONDEK, BANSI, *Bio. Z*. **195**, 381.

Beim Erhitzen von Phenylharnstoff über freier Flamme (vgl. H 347) entwickelt sich Ammoniak; der Rückstand enthält Cyansäure (DAVIS, UNDERWOOD, *Am. Soc*. **44**, 2600; D., *Pr. nation. Acad. USA*. **11** [1925], 69). Chlorierung in Wasser: ELLIOTT, *Soc*. **123**, 806; zur Chlorierung in essigsaurer Lösung (H 347; E I 231) vgl. E., *Soc*. **123**, 807. Geht beim Aufbewahren mit überschüssiger 0,2n-unterchloriger Säure in N'-Chlor-N-phenyl-harnstoff über; beim Kochen mit 2 Mol unterchloriger Säure in Wasser und nachfolgenden Behandeln des Produkts mit schwefliger Säure erhält man 4-Chlor-phenylharnstoff (E., *Soc*. **123**, 808). Zur Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung vgl. FRANCIS, *Am. Soc*. **48**, 1634. Phenylharnstoff liefert beim Behandeln mit NO_2 oder mit N_2O_3 bei Zimmertemperatur 2-Nitro-phenol und geringe Mengen 4-Nitro-phenol (RYAN, O'TOOLE, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc*. **17** [1922/24], 141; *Chem. Abstr*. **17** [1923], 1792). Bei monatelangem Aufbewahren mit überschüssiger Salpetersäure (vgl. E I 231) in Eisessig oder Alkohol erhält man lediglich das Nitrat (S. 205); in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung erfolgt Nitrierung zu N'-Nitro-N-[2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff (RYAN, O'T.). Phenylharnstoff kondensiert sich mit Acetaldehyd oder Acetal unter Bildung von ω.ω'-Äthyliden-bis-phenylharnstoff (S. 208) (FARGHER, *Soc*. **117**, 679). Liefert beim Behandeln mit Aceton eine bei 222,5° schmelzende Verbindung $C_{10}H_{12}ON_2$ (ROY, RÂY, *J. indian chem. Soc*. **4**, 340; *C*. **1928** I, 489). Bei 4-stdg. Erhitzen mit Phenylisocyanat auf 100° (vgl. H 348) erhält man 1.5-Diphenylbiuret, 1-Phenyl-biuret und N.N'-Diphenyl-harnstoff (LAKRA, DAINS, *Am. Soc*. **51**, 2222). Phenylharnstoff gibt beim Erhitzen mit Anilinoessigsäure auf etwa 140° 1.3-Diphenylhydantoin (BILTZ, SLOTTA, *J. pr*. [2] **113**, 263 Anm. 4).

Wird durch Magen- und Sojabohnenurease nicht gespalten (LUCK, SETH, *Biochem. J*. **18**, 1230). Pharmakologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 919.

Nitrat $C_7H_8ON_2 + HNO_3$ (H 348). F: 131° (Zers.) (RYAN, O'TOOLE, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* **17** [1922/24], 141). Löslich in Aceton und Alkohol, schwerer in Äther und Eisessig, fast unlöslich in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. — $4\,C_7H_8ON_2 + CaCl_2$. Löslich in Methanol und Alkohol, unlöslich in Äther und kaltem Wasser (GREENBAUM, *J. am. pharm. Assoc.* **18**, 787; *C.* **1929** II, 2344). — $6\,C_7H_8ON_2 + CaI_2$. Löslich in Methanol und Alkohol, unlöslich in Äther und kaltem Wasser (G.).

N-Methyl-N'-phenyl-harnstoff $C_8H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$ (H 348; E I 231). *B.* Bei der Einw. von Silbernitrat auf N-Methyl-N'-phenyl-thioharnstoff in alkoh. Lösung (KNIPHORST, *R.* **44**, 715 Anm.). — Nadeln. F: 152—153° (KHARASCH, *Am. Soc.* **43**, 1892). Zur magnetischen Susceptibilität vgl. PASCAL, *C. r.* **182**, 216. — Liefert beim Eintragen in absol. Salpetersäure bei —15° und nachfolgenden Aufbewahren bei Raumtemperatur N-Nitro-N-methyl-N'-[2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff; beim Eintragen in absol. Salpetersäure bei —15°, Zufügen von konz. Schwefelsäure und nachfolgenden Aufbewahren entsteht N-Nitro-N-methyl-N'-pikryl-harnstoff (KN., *R.* **44**, 715). Gibt beim Erhitzen mit Phenylisocyanat auf 135—140° N.N'-Diphenyl-harnstoff (LAKRA, DAINS, *Am. Soc.* **51**, 2223).

N.N-Dimethyl-N'-phenyl-harnstoff $C_9H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N(CH_3)_2$ (H 348). *B.* Aus Anilin und Dimethylcarbamidsäure-chlorid in Äther (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **117**, 201). — Nadeln (aus Wasser). F: 134°.

N-Äthyl-N'-phenyl-harnstoff $C_9H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$ (H 348; E I 231). *B.* Neben N.N'-Diphenyl-harnstoff beim Erhitzen von N.N'-Diäthyl-harnstoff mit Anilin auf 160—170° (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **45**, 1818; D., *Pr. nation. Acad. USA.* **11** [1925], 70). — F: 99,5° (KNIPHORST, *R.* **44**, 696 Anm. 15). — Liefert beim Erhitzen auf 160—170° Äthylamin und N.N'-Diphenyl-harnstoff (D., BL.; D.). Reagiert mit Salpetersäure analog N-Methyl-N'-phenyl-harnstoff (KN., *R.* **44**, 696).

N-[β-Jod-äthyl]-N'-phenyl-harnstoff $C_9H_{11}ON_2I = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2I$. *B.* Durch Einw. von Anilin auf [β-Jod-äthyl]-isocyanat (BIRCKENBACH, LINHARD, *B.* **62**, 2268). — F: 152°.

N.N-Diäthyl-N'-phenyl-harnstoff $C_{11}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N(C_2H_5)_2$ (H 349). Zur magnetischen Susceptibilität vgl. PASCAL, *C. r.* **182**, 216.

N-Methyl-N-propyl-N'-phenyl-harnstoff $C_{11}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ (H 349). F: 95° (v. BRAUN, JOSTES, WAGNER, *B.* **61**, 1427).

N-Methyl-N-isopropyl-N'-phenyl-harnstoff $C_{11}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 131° (v. BRAUN, JOSTES, WAGNER, *B.* **61**, 1428).

N-Butyl-N'-phenyl-harnstoff $C_{11}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Aus Anilin und Butylisocyanat in Toluol (BOEHMER, *R.* **55** [1936], 386). Aus Butylamin und Phenylisocyanat in Benzol (DAVIS, CONSTAN, *Am. Soc.* **58** [1936], 1802). — Krystalle (aus Benzol oder verd. Alkohol). F: 130° (B.), 129—130° (D., C.).

N.N-Diisobutyl-N'-phenyl-harnstoff $C_{15}H_{24}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Diisobutylamin und Phenylisocyanat (MAZUREWITSCH, *Bl.* [4] **37**, 1159; Ж. **57**, 239; STOLLÉ, *J. pr.* [2] **117**, 203). — Tafeln (aus verd. Alkohol), F: 104—106° (M.); Prismen, F: 110° (ST.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton, sehr schwer löslich in Wasser (M.).

N-Pentyl-(2)-N'-phenyl-harnstoff, N-[α-Methyl-butyl]-N'-phenyl-harnstoff $C_{12}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ (H 349). F: 114—115° (MAILHE, *C. r.* **172**, 693; *Bl.* [4] **29**, 221, 421).

N-Pentyl-(3)-N'-phenyl-harnstoff, N-[α-Äthyl-propyl]-N'-phenyl-harnstoff $C_{12}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 3-Amino-pentan und Phenylisocyanat (MAILHE, *C. r.* **170**, 1266; *Bl.* [4] **27**, 544). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148°.

3-[ω-Phenyl-ureido]-2-methyl-butan, N-[α-Methyl-isobutyl]-N'-phenyl-harnstoff $C_{12}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MAILHE, *C. r.* **172**, 692; *Bl.* [4] **29**, 220). — Nadeln. F: 144°.

4-[ω-Phenyl-ureido]-2-methyl-pentan, N-[α-Methyl-isoamyl]-N'-phenyl-harnstoff $C_{13}H_{20}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (MAILHE, *C. r.* **172**, 693; *Bl.* [4] **29**, 222). — Krystalle. F: 108°.

4-[ω-Phenyl-ureido]-heptan, N-Heptyl-(4)-N'-phenyl-harnstoff, N-Dipropylmethyl-N'-phenyl-harnstoff $C_{14}H_{22}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (MAILHE, *C. r.* **170**, 1266; *Bl.* [4] **27**, 546). — F: 134°.

5-[ω-Phenyl-ureido]-2-methyl-hexan, N-[α-Methyl-isohexyl]-N'-phenyl-harnstoff $C_{14}H_{22}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (MAILHE, *C. r.* **172**, 694; *Bl.* [4] **29**, 223). — F: 103°.

3-[ω-Phenyl-ureido]-3-methyl-hexan, N-[α-Methyl-α-äthyl-butyl]-N'-phenyl-harnstoff $C_{14}H_{22}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus [α-Methyl-α-äthyl-butyl]-isocyanat (E II 4, 654) und Anilin in Äther in der Kälte (MONTAGNE, *A. ch.* [10] **13**, 126). Aus 3-Amino-3-methyl-hexan und Phenylisocyanat (M., *A. ch.* [10] **13**, 127). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 117°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Essigester, unlöslich in Wasser.

3-[ω-Phenyl-ureido]-2.4-dimethyl-pentan, N-[Diisopropyl-methyl]-N'-phenyl-harnstoff $C_{14}H_{22}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus 3-Amino-2.4-dimethyl-pentan und Phenylisocyanat (MAILHE, *C. r.* **170**, 1266; *Bl.* [4] **27**, 545). — Nadeln. F: 139—140°.

N-Cyclopropyl-N'-phenyl-harnstoff $C_{10}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}$ (H 350). *B.* Beim Einleiten des Dampfes von Cyclopropylisocyanat (S. 3) in Anilin (JONES, SCOTT, *Am. Soc.* **44**, 415). — F: 151°.

N-Cyclohexyl-N'-phenyl-harnstoff $C_{13}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_{11}$. *B.* Aus Cyclohexylisocyanat und Anilin oder aus Cyclohexylamin und Phenylisocyanat (SKITA, ROLFES, *B.* **53**, 1248, 1249). — Nadeln (aus Aceton). F: 182°.

N-Propyl-N-cyclohexyl-N'-phenyl-harnstoff $C_{16}H_{24}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_{11}$ (E I 232). Nadeln (aus Alkohol). F: 122—123° (SKITA, KEIL, *M.* **53/54**, 759).

2t-[ω-Phenyl-ureido]-1c-methyl-cyclohexan, N-[trans-2-Methyl-cyclohexyl]-N'-phenyl-harnstoff $C_{14}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$ (E I 232).

a) Präparat von Skita. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 130—131° (SKITA, *B.* **56**, 1020).

b) Präparat von v. Auwers. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 156—158° (v. AUWERS, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* **62**, 131; *C.* **1927** II, 1564). Leicht löslich in Methanol und Alkohol, ziemlich schwer in Benzol, sehr schwer in Benzin.

2c-[ω-Phenyl-ureido]-1c-methyl-cyclohexan, N-[cis-2-Methyl-cyclohexyl]-N'-phenyl-harnstoff $C_{14}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 85° (SKITA, *B.* **56**, 1020).

3t-[ω-Phenyl-ureido]-1c-methyl-cyclohexan, N-[trans-3-Methyl-cyclohexyl]-N'-phenyl-harnstoff $C_{14}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$ (E I 232).

a) Präparat von Skita. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 178—179° (SKITA, *B.* **56**, 1020).

b) Präparat von Wallach und von v. Auwers. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 163° bis 164,5° (O. WALLACH, Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 427), 162,5—165° (v. AUWERS, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* **62**, 133; *C.* **1927** II, 1564).

3c-[ω-Phenyl-ureido]-1c-methyl-cyclohexan, N-[cis-3-Methyl-cyclohexyl]-N'-phenyl-harnstoff $C_{14}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 138,5° (SKITA, *B.* **56**, 1020).

Phenylharnstoff-Derivat eines 3-Amino-1-methyl-cyclohexans von unbekannter sterischer Zugehörigkeit (S. 17) $C_{14}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. Krystalle. F: 145° (MAILHE, *C. r.* **174**, 467; *Bl.* [4] **31**, 343).

4t-[ω-Phenyl-ureido]-1c-methyl-cyclohexan, N-[trans-4-Methyl-cyclohexyl]-N'-phenyl-harnstoff $C_{14}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$ (E I 232).

a) Präparat von Skita. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 176° (SKITA, *B.* **56**, 1021).

b) Präparat von Wallach und von v. Auwers. Krystalle (aus Alkohol). F: 207,5° (O. WALLACH, Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 434), 210—211° (v. AUWERS, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* **62**, 135; *C.* **1927** II, 1564). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in Benzol und Benzin (v. AU.).

4c-[ω-Phenyl-ureido]-1c-methyl-cyclohexan, N-[cis-4-Methyl-cyclohexyl]-N'-phenyl-harnstoff $C_{14}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 102° (SKITA, *B.* **56**, 1020).

2c-[ω-Phenyl-ureido]-1c.3t-dimethyl-cyclohexan $C_{15}H_{22}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_9(CH_3)_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 205° (SKITA, *B.* **56**, 2243).

4t-[ω-Phenyl-ureido]-1c.3t-dimethyl-cyclohexan $C_{15}H_{22}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_9(CH_3)_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 60° (SKITA, *A.* **427**, 272).

4c-[ω-Phenyl-ureido]-1c.3t-dimethyl-cyclohexan $C_{15}H_{22}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_9(CH_3)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 128° (SKITA, *A.* **427**, 274).

Phenylharnstoff-Derivat eines 4-Amino-1.3-dimethyl-cyclohexans von unbekannter sterischer Zugehörigkeit (S. 21) $C_{15}H_{22}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_9(CH_3)_2$. F: 174° (MAILHE, *Bl.* [4] **33**, 84).

Phenylharnstoff-Derivat des „trans-5-Amino-cis-1.2.4-trimethyl-cyclohexans“ (S. 24) $C_{16}H_{24}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_8(CH_3)_3$. Nadeln (aus Äther). F: 169° (SKITA, *B.* **53**, 1797, 1805).

N-[dl-Menthyl]-N'-phenyl-harnstoff $C_{17}H_{26}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dl-Menthylamin und Phenylisocyanat in Äther (READ, COOK, SHANNON, *Soc.* **1926**, 2227). — Nadeln (aus Methanol). F: 162°.

N-[dl-Neomenthyl]-N'-phenyl-harnstoff $C_{17}H_{26}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. Prismen (aus Methanol). F: 183—184° (READ, COOK, SHANNON, *Soc.* **1926**, 2230).

N-[d-Isomenthyl]-N'-phenyl-harnstoff $C_{17}H_{26}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. Nadeln (aus Methanol). F: 142° (READ, ROBERTSON, *Soc.* **1926**, 2222). $[\alpha]_D^{15}$: +21,8° (Chloroform; c = 1,4).

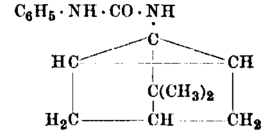
N-[d-Neoisomenthyl]-N'-phenyl-harnstoff $C_{17}H_{26}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. Nadeln. F: 149—150° (READ, ROBERTSON, *Soc.* **1927**, 2173). $[\alpha]_D^{15}$: —12,1° (Chloroform; c = 2,5).

1-[ω-Phenyl-ureido]-heptadecen-(8), N-[ϑ-Heptadecenyl]-N'-phenyl-harnstoff $C_{24}H_{40}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_7 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form beim Erhitzen von Oleinhydroxamsäure oder Elaidinhydroxamsäure mit Acetanhydrid in wenig Aceton und Erwärmen des entstandenen Gemisches von ϑ-Heptadecenyl-isocyanaten mit Anilin (NICOLET, PELC, *Am. Soc.* **44**, 1149). — Krystalle (aus Alkohol). F: 83—84°.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. o. — F: 72—73° (NICOLET, PELC, *Am. Soc.* **44**, 1149).

N-Apotricyclyl-N'-phenyl-harnstoff $C_{16}H_{20}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Apotricyclylamin (S. 42) und Phenylisocyanat oder aus Apotricyclyl-isocyanat (S. 42) und Anilin in Äther (LIPP, PADBERG, *B.* **54**, 1325). — Nadeln (aus Toluol). F: 222—223° (korr.). Löslich in heißem Alkohol und Xylol, schwer löslich in Benzol, fast unlöslich in Äther.



N.N'-Diphenyl-harnstoff, Carbanilid $C_{13}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 352; E I 233). *B.* Neben Anilin bei langsamem Eintragen von Eisenpentacarbonyl in ein Gemisch aus Nitrobenzol und verd. Kalilauge unter Erwärmen (I. G. Farbenind., D.R.P. 441179; *C.* **1927** I, 2135; *Frdl.* **15**, 351). Zur Bildung durch Einw. von verd. Natronlauge auf Benzchloramid (H 352—353) vgl. ELLIOTT, *Soc.* **121**, 204. N.N'-Diphenyl-harnstoff bildet sich auch beim Erwärmen von Benzchloramid mit verd. Natronlauge und 1 Mol Anilin (E., *Soc.* **121**, 208). Bei ziemlich raschem Überleiten von Formanilid-Dampf über fein verteiltes Nickel bei 400° bis 410° (MAILHE, *C. r.* **176**, 690). Neben je nach den Bedingungen wechselnden Mengen Phenylharnstoff beim Kochen von Harnstoff mit Anilin oder Anilinhydrochlorid in Wasser (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **45**, 1817; D., *Pr. nation. Acad. USA.* **11** [1925], 69); Phenylharnstoff tritt auch beim Erhitzen von Anilin mit Harnstoff ohne Lösungsmittel (vgl. H 352, 353) als Nebenprodukt auf (D., UNDERWOOD, *Am. Soc.* **44**, 2600; D.). Beim Erhitzen von N.N'-Diäthylharnstoff oder N.N'-Dibutyl-harnstoff mit Anilin auf 160—170° (D., BL., *Am. Soc.* **45**, 1818; D., *Pr. nation. Acad. USA.* **11** [1925], 70). Aus N-Äthyl-N'-phenyl-harnstoff beim Erhitzen auf 160—170° (D., BL., *Am. Soc.* **45**, 1819; D., *Pr. nation. Acad. USA.* **11** [1925], 70). Zur Bildung aus Anilin und Semicarbazidhydrochlorid (E I 233) vgl. MAZUREWITSCH, *Bl.* [4] **35**, 1184; Ж. **56**, 56; *Roczniki Chem.* **4**, 295; *C.* **1925** II, 540. N.N'-Diphenyl-harnstoff entsteht in nahezu quantitativer Ausbeute bei der Oxydation von Thiocarbanilid mit Natriumperoxyd in alkal. Lösung (LOH, DEHN, *Am. Soc.* **48**, 2957).

Rhombisch bipyramidal; Röntgendiagramm: MARK, *B.* **57**, 1825. Brechungsindices der Krystalle: MOORE, GATEWOOD, *Am. Soc.* **45**, 144. F: 237—237,5° (SCOTT, COHEN, *Soc.* **121**, 2041). Luminescenz bei Einw. von Kathodenstrahlen: MARSH, *Soc.* **1927**, 126. Zur magnetischen Susceptibilität vgl. PASCAL, *C. r.* **182**, 216. Unlöslich in Chloroform und Benzol (MAZUREWITSCH, *Bl.* [4] **35**, 1184; Ж. **56**, 56). Löslichkeit in Alkohol und Chinolin und im äquimolekularen Gemisch beider: PUCHER, DEHN, *Am. Soc.* **43**, 1755. Erhöht die Entzündungstemperatur von Acetaldehyd und die Klopffestigkeit von Treibstoffen (EGERTON, GATES, *J. Inst. Petr. Technol.* **13**, 275, 279; *C.* **1928** II, 211). Wirkt leicht verzögernd auf die Autoxydation von Acrolein (MOUREU, DUFRAISSE, BADOCHE, *C. r.* **183**, 411), stark verzögernd auf die von Benzaldehyd (M., D., B., *C. r.* **183**, 412).

Verharzung beim Erhitzen auf 235—240°: HERZOG, *Öst. Chemiker-Ztg.* **24**, 79; *C.* **1921** IV, 360. Gibt beim Erhitzen mit Chlorwasserstoff oder mit Chlorwasserstoff entwickelnden Substanzen, z. B. Squalen-hexakis-hydrochlorid (E II **1**, 145), Phenylisocyanat und Anilin (SNEDKER, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 352 T; *C.* **1927** I, 281). Zur Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung vgl. FRANCIS, *Am. Soc.* **48**, 1633. Entwickelt weder mit Natriumhypobromit-Lösung (CORDIER, *M.* **47**, 338) noch mit salpetriger Säure (SCOTT, COHEN, *Soc.* **121**, 2051) Stickstoff; bei längerer Einw. einer wäßr. Lösung von salpetriger Säure bilden sich geringe Mengen Diazoniumsalz(?) (SC., C.). Gibt mit N_2O_3 in Eisessig N.N'-Dinitroso-N.N'-diphenyl-harnstoff (RYAN, O'TOOLE, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* **17**, 145; *Chem. Abstr.* **17** [1923], 1792). Einw. von

NO_2 auf N.N'-Diphenyl-harnstoff in Eisessig ergibt N.N'-Dinitroso-N.N'-diphenyl-harnstoff und N.N'-Bis-[4-nitro-phenyl]-harnstoff (R., O'T.); die letztgenannte Verbindung bildet sich auch bei längerer Einw. von rauchender Salpetersäure in Eisessig (R., O'T.).

N-[β-Methoxy-äthyl]-N'-phenyl-harnstoff $C_{10}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Methoxy-äthylamin und Phenylisocyanat in Wasser (TRAUBE, PEISER, *B.* **58**, 1508). — F: 94,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser.

O.N-Dicarbanilsäure-Derivat des 3-Amino-2.2-dimethyl-butanols-(1) (E II 4, 750) $C_{20}H_{25}O_3N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. Krystalle. F: 104° (BILLON, *A. ch.* [10] 7, 359).

O.N-Dicarbanilsäure-Derivat des 3-Amino-2.2-diäthyl-butanols-(1) (E II 4, 751) $C_{22}H_{29}O_3N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. Krystallpulver (aus Benzol). F: 74° (BILLON, *A. ch.* [10] 7, 365).

O.N-Dicarbanilsäure-Derivat des 3-Amino-2.2-dipropyl-butanols-(1) (E II 4, 751) $C_{24}H_{33}O_3N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 163° (BILLON, *A. ch.* [10] 7, 372). Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin und Wasser.

O.N-Dicarbanilsäure-Derivat des 3-Amino-2.2-dibutyl-butanols-(1) (E II 4, 752) $C_{26}H_{37}O_3N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot C([CH_2]_3\cdot CH_3)_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Benzol). F: 152° (BILLON, *A. ch.* [10] 7, 379). Löslich in Äther und Alkohol.

ω.ω'-Äthyliden-bis-phenylharnstoff $C_{16}H_{18}O_2N_4 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH)_2CH\cdot CH_3$. *B.* Bei der Kondensation von Phenylharnstoff mit Acetaldehyd oder Acetal (FARGHER, *Soc.* **117**, 679). — Nadeln (aus Alkohol). F: 220° (korr.). Unlöslich in Wasser, Äther, Essigester und Benzol, sehr schwer löslich in Alkohol. [GRIMM]

N-Phenyl-N'-acetyl-harnstoff $C_9H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 355; E I 234). *B.* Neben N-Phenyl-N'-carbäthoxy-acetamidin bei der Umsetzung von Acetylurethan mit Anilin (vgl. H 355) in Gegenwart von P_2O_5 in Xylol bei 125—135° (BHATTACHARYYA, BOSE, RÂY, *J. indian chem. Soc.* **6**, 280, 282; *C.* **1929** II, 887). Beim Erhitzen von Acetylharnstoff mit Anilin auf 170° (HUGERSHOFF, *B.* **58**, 2487) oder mit Phenylisocyanat auf 130—160°, neben Cyanursäure (LAKRA, DAINS, *Am. Soc.* **51**, 2222). Beim Kochen von Phenylcyanamid oder von 1-Phenyl-tetrazol mit Essigsäureanhydrid (STOLLÉ, HENKE-STARK, *J. pr.* [2] **124**, 287). — F: 184° (STO., H.-STA.). — Bleibt beim Erhitzen mit Phenylisocyanat auf 150° unverändert; bei 200° bildet sich als Hauptprodukt N.N'-Diphenyl-harnstoff (L., D.).

N-Phenyl-N'-[α-brom-propionyl]-harnstoff $C_{10}H_{11}O_2N_2Br = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$ (H 356). *B.* Beim Erhitzen von Phenylharnstoff mit α-Brom-propionylbromid auf 135—155° (vgl. H 356) (ANDREASCH, *M.* **45**, 3). — Tafeln (aus Alkohol), Nadeln (aus Wasser). F: 162°. Ziemlich leicht löslich in Aceton, löslich in Petroläther, schwer löslich in siedendem Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Kaliumsulfit-Lösung N-Phenyl-N'-[α-sulfo-propionyl]-harnstoff (S. 215). — Wirkt schwach hautreizend.

N-Phenyl-N'-benzoyl-harnstoff $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (H 357; E I 234). *B.* Zur Bildung aus N-Chlor-benzamid und Alkalilauge (H 357) vgl. a. ELLIOTT, *Soc.* **121**, 204. Entsteht ferner aus N-Chlor-benzamid beim Behandeln mit 0,5 Mol Natriumäthylat-Lösung sowie mit Natrium oder Natriummalonester in Benzol (E., *Soc.* **121**, 206, 207). Bei der Umsetzung von N-Brom-benzamid mit Magnesiumbromid-äthylat $C_2H_5\cdot O\cdot MgBr$ oder Magnesiumbromid-phenolat in Benzol (GILMAN, SCHULZE, *R.* **47**, 758). Beim Erhitzen von Benzoylharnstoff mit Phenylisocyanat auf 150° (LAKRA, DAINS, *Am. Soc.* **51**, 2222). Beim Erhitzen von ω-Benzoyl-allophansäure-äthylester mit Anilin auf 150° (DAINS, WERTHEIM, *Am. Soc.* **42**, 2308). Beim Erhitzen von Benzoylformhydroxamsäure mit Anilin auf 145° (GASTALDI, *G.* **54**, 587). Neben Benzanilid beim Kochen von 2-Dibenzoylamino-Δ^2-oxazolin mit Anilin in Gegenwart oder Abwesenheit von Alkohol (FROMM, HONOLD, *B.* **55**, 909; FROMM, *A.* **442**, 132). In geringer Menge beim Kochen von [1-Phenyl-tetrazolyl-(5)]-quecksilberacetat (Syst. Nr. 4186) mit Benzoylchlorid in feuchtem Benzol (STOLLÉ, HENKE-STARK, *J. pr.* [2] **124**, 289). — Blättchen (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol (FR., H.). Löst sich in Alkalilauge und wird durch Salzsäure wieder gefällt (FR., H.). — Gibt beim Erhitzen auf 210° Phenylisocyanat und Benzamid (L., D.).

Oxalsäure-äthylester-phenylureid, N-Phenyl-N'-äthoxalyl-harnstoff, Phenyloxalursäure-äthylester $C_{11}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Oxamidsäureäthylester mit Phenylisocyanat auf 110—112° (GATEWOOD, *Am. Soc.* **45**, 3062). — Krystalle (aus Alkohol). Krystallographisches: G. F: 125—126° (Zers.).

Oxalsäure-methylamid-phenylureid, Phenyloxalursäure-methylamid $C_{10}H_{11}O_3N_3$ = C_6H_5·NH·CO·NH·CO·CO·NH·CH_3. *B.* Bei der Einw. von 33%iger Methylamin-Lösung auf Phenyloxalursäure-äthylester (GATEWOOD, *Am. Soc.* **45**, 3062). — Nicht rein erhalten. Krystallographisches: G. Schmilzt zwischen 210° und 215°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, Chloroform, Alkohol und Aceton. — Wird durch kalte 4n-Alkalilauge sofort in Methylamin, Phenylharnstoff und Oxalsäure zersetzt.

Malonsäure-anilid-phenylureid, N-Phenyl-N′-anilinoformyl-malonamid $C_{16}H_{15}O_3N_3$ = C_6H_5·NH·CO·NH·CO·CH_2·CO·NH·C_6H_5. *B.* Bei Einw. von Anilin auf Malonyldiurethan bei 120°, neben Malonanilid und Phenylharnstoff (BASTERFIELD, WOODS, WHELEN, *Am. Soc.* **49**, 2946). — Nadeln (aus Alkohol). F: 234—235°. Löslich in siedendem Alkohol. — Wird durch Ammoniak in der Kälte nicht angegriffen, beim Erwärmen mit Anilin in Malonanilid und Diphenylharnstoff übergeführt.

N-Phenyl-N′-cyanacetyl-harnstoff $C_{10}H_9O_2N_3$ = C_6H_5·NH·CO·NH·CO·CH_2·CN (H 358). *B.* Beim Erwärmen von Phenylharnstoff mit Cyanessigsäure in Gegenwart von Acetanhydrid auf 60° (LIFSCHITZ, *B.* **55**, 1626). — Nadeln (aus Alkohol). F: 198°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther und Aceton. — Beständig gegen Natriummethylat bei 8-stdg. Erhitzen unter Druck.

N-Phenyl-N′-carbäthoxy-harnstoff, ω-Phenyl-allophansäure-äthylester $C_{10}H_{12}O_3N_2$ = C_6H_5·NH·CO·NH·CO_2·C_2H_5 (H 359; E I 234). *B.* Beim Erhitzen von Allophansäureäthylester mit Anilin auf 120—125° (DAINS, WERTHEIM, *Am. Soc.* **42**, 2304). Bei kurzem Erwärmen von Phenylharnstoff mit Kohlensäurediäthylester in Natriumäthylat-Lösung (E. MERCK, D.R.P. 427417; *C.* **1926** II, 1098; *Frdl.* **15**, 1710). — Blättchen (aus Äther). Krystallographisches: GATEWOOD, *Am. Soc.* **47**, 410. F: 106—107° (G.). — Liefert beim Erhitzen mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak unter Druck auf 100° 1-Phenyl-biuret, mit 33%iger wäßriger Methylamin-Lösung unter denselben Bedingungen 1-Methyl-5-phenyl-biuret (G.).

Allophansäure-anilid, 1-Phenyl-biuret $C_8H_9O_2N_3$ = C_6H_5·NH·CO·NH·CO·NH_2 (H 359; E I 234). *B.* Beim Erhitzen von ω-Phenyl-allophansäure-äthylester mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak unter Druck auf 100° (GATEWOOD, *Am. Soc.* **47**, 410). Beim Erhitzen von Allophansäuremethylester mit Anilin auf 150°, neben 1.5-Diphenyl-biuret (DAINS, WERTHEIM, *Am. Soc.* **42**, 2307). Aus Allophansäurechlorid und Anilin (BOUGAULT, LEBOUCQ, *C. r.* **188**, 1406). Beim Erwärmen von 1-Nitro-biuret mit Anilin und Wasser (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **51**, 1804). In geringer Menge bei der Umsetzung von Anilin mit Kaliumcyanat in Essigsäure unter Kühlung (DAV., BL., *Am. Soc.* **51**, 1809). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Harnstoff oder Phenylharnstoff mit Phenylisocyanat auf dem Wasserbad (LAKRA, DAINS, *Am. Soc.* **51**, 2221, 2222). Beim Erhitzen von N-Phenyl-N′-cyan-harnstoff mit sehr verd. Schwefelsäure (FROMM, WENZL, *B.* **55**, 812). Bei der Einw. von Wasserstoffperoxyd auf 9-Phenylharnsäure (Syst. Nr. 4156) in Kalilauge (MOORE, GATEWOOD, *Am. Soc.* **45**, 140). — Krystallographisches: G., *Am. Soc.* **47**, 411. Schmilzt je nach Art des Erhitzens zwischen 156° und 165° unter Zersetzung (BLAIR, *Am. Soc.* **56** [1934], 904). Löslich in Wasser, Alkohol und Äther (G., *Am. Soc.* **45**, 148; vgl. BLAIR, *Am. Soc.* **56**, 905 Anm. 5). Löst sich leicht in 1n-Alkalilauge, schwer in verd. Salzsäure (G., *Am. Soc.* **45**, 148). — Gibt beim Erhitzen auf 200—210° N.N′-Diphenyl-harnstoff und Cyanursäure (BOU., LE.). Liefert beim Behandeln mit Dimethylsulfat in Natronlauge 3-Methyl-1-phenyl-biuret (G., *Am. Soc.* **47**, 410). Beim Erhitzen mit Anilin erhält man 1.5-Diphenyl-biuret und Ammoniak (DAI., W.). — Gibt beim Behandeln mit salpetriger Säure und nachfolgenden Kuppeln mit alkalischer β-Naphthollösung eine schwache Gelbfärbung; läßt man mit salpetriger Säure erst mehrere Stunden stehen und kuppelt dann mit β-Naphthol, so entsteht eine blaßrote Färbung (SCOTT, COHEN, *Soc.* **121**, 2051). — Bildet mit Phenylisocyanursäure eine additionelle Verbindung 3 $C_8H_9O_2N_3$ + 2 $C_9H_7O_3N_3$ (F: 197° bis 198°; Syst. Nr. 3889) (BLAIR, *Am. Soc.* **56**, 905; vgl. MOORE, GATEWOOD, *Am. Soc.* **45**, 140; G., *Am. Soc.* **45**, 148).

1-Methyl-5-phenyl-biuret $C_9H_{11}O_2N_3$ = C_6H_5·NH·CO·NH·CO·NH·CH_3. *B.* Beim Erhitzen von ω-Phenyl-allophansäure-äthylester mit 33%iger wäßriger Methylamin-Lösung unter Druck auf ca. 100° (GATEWOOD, *Am. Soc.* **47**, 411). Neben anderen Verbindungen aus Phenylharnstoff und Methylisocyanat bei mehrwöchigem Aufbewahren bei Raumtemperatur oder bei 2-stdg. Erhitzen im Rohr auf 90—95° (BILTZ, BECK, *B.* **58**, 2189). Bei 1-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Methylharnstoff mit 2,5 Tln. Phenylisocyanat auf 80—85° (B., B., *B.* **58**, 2188; vgl. BILTZ, JELTSCH, *B.* **56**, 1925), auf 80—90° (G.). — Prismen (aus Methanol), Tafeln (aus wäßr. Aceton). Krystallographisches: G. F: 133° (G.), 132—133° (B., B.). Schwer löslich in Äther (B., B.) und in heißem Wasser, leicht in heißem Alkohol (G.), Chloroform, Benzol, Aceton und Essigester, fast unlöslich in Petroläther (B., B.). — Beim Behandeln mit salpetriger Säure in Methanol unter Kühlung entsteht 1-Nitroso-1-methyl-5-phenyl-biuret (B., B.). Liefert beim Erwärmen mit Anilin bis fast zum Sieden 1.5-Diphenyl-biuret (G.).

1.5-Diphenyl-biuret $C_{14}H_{13}O_2N_3$ = $(C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2NH$ (H 359; E I 234). *B.* Beim Aufbewahren des Ammoniumsalzes des N-Chlor-benzamids in Wasser (ELLIOTT, *Soc.* **121**, 205). Zur Bildung aus Allophansäureäthylester und Anilin vgl. a. DAINS, WERTHEIM, *Am. Soc.* **42**, 2305. Entsteht ferner bei der Einw. von Anilin auf 1-Methyl-5-phenyl-biuret bei etwa 180° (GATEWOOD, *Am. Soc.* **47**, 411) oder auf 1-[4-Brom-2-sulfo-phenyl]-biuret bei 160° (SCOTT, COHEN, *Soc.* **121**, 2048). — Krystallographisches: G., *Am. Soc.* **45**, 145; **47**, 411.

1-Nitroso-1-methyl-5-phenyl-biuret $C_9H_{10}O_3N_4$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot NO$. *B.* Beim Behandeln von 1-Methyl-5-phenyl-biuret mit salpetriger Säure in Methanol unter Kühlung (BILTZ, BECK, *B.* **58**, 2189). — Hellgelbe Prismen (aus verd. Methanol). Zersetzt sich bei 126° (korr.). Schwer löslich in Wasser und Äther, löslich in Methanol, Alkohol, Aceton, Essigester, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Petroläther.

N-Phenyl-N'-cyan-harnstoff (Phenylcarbamincyanid) $C_8H_7ON_3$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CN$ (E I 235). *B.* Bei gelindem Erwärmen der Natriumverbindung des N-Phenyl-N'-cyan-thioharnstoffs mit 10%iger Natronlauge und Äthylenchlorhydrin, neben anderen Produkten (FROMM, WENZL, *B.* **55**, 809). Bei allmählichem Zusatz von Kalilauge zu einer siedenden Lösung von 1-Phenyl-dithiobiuret und Äthylenchlorhydrin in Alkohol; man reinigt durch Lösen in kalter 5%iger Natronlauge und Fällen mit kalter Salzsäure (FR., W., *B.* **55**, 812). — Krystalle. F: 124°. Zersetzt sich bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol. — Beim Erhitzen mit sehr verdünnter Schwefelsäure entsteht 1-Phenyl-biuret.

N-Phenyl-N'-guanyl-harnstoff, Anilinoformylguanidin $C_8H_{10}ON_4$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von 1-Phenyl-biguanid mit Natriumnitrit in verd. Salpetersäure (PELLIZZARI, *G.* **53**, 391). — Krystalle (aus Wasser). F: 143—144°. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther, löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Benzol. — Beim Kochen des Nitrats mit verd. Salpetersäure entstehen Anilin und Guanidin. — Gibt mit Kupfersulfat und Ammoniak einen grünen Niederschlag. — Nitrat $C_8H_{10}ON_4+HNO_3$. Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 211—213°. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. — Pikrat $C_8H_{10}ON_4+C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Beginnt bei 230° sich zu schwärzen und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol.

N.N'-Dianilinoformyl-guanidin, Guanidin-N.N'-dicarbonsäure-dianilid $C_{15}H_{15}O_2N_5$ = $(C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH)_2C:NH$ (H 359). *B.* Bei der Einw. von Phenylisocyanat auf Guanidincarbonat in konz. Kalilauge (LAKRA, DAINS, *Am. Soc.* **51**, 2224). — Liefert beim Kochen mit 15%iger Natronlauge Anilin, N.N'-Diphenyl-harnstoff, Cyanursäure und Ammoniak; dieselben Produkte außer Anilin entstehen auch beim Erhitzen auf 190—200°.

Anilinoformyl-thioharnstoff, β-Thio-allophansäure-anilid, 1-Phenyl-4-thio-biuret $C_8H_9ON_3S$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Thioharnstoff mit Phenylisocyanat auf dem Wasserbad (LAKRA, DAINS, *Am. Soc.* **51**, 2223). — Krystalle (aus Alkohol). F: 186°. — Liefert mit Bleihydroxyd in Alkohol 1-Phenyl-biuret. Gibt beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf ca. 100° S-Methyl-N-anilinoformyl-isothioharnstoff.

N.N'-Dianilinoformyl-thioharnstoff, ω.ω'-Diphenyl-thiocarbonyldiharnstoff $C_{15}H_{14}O_2N_4S$ = $(C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH)_2CS$. *B.* Bei der Einw. von Kaliumhydrosulfid auf S-Methyl-N.N'-dianilinoformyl-isothioharnstoff (LAKRA, DAINS, *Am. Soc.* **51**, 2223). — F: 202°.

S-Methyl-N-anilinoformyl-isothioharnstoff, S-Methyl-5-phenyl-isothiobiuret $C_9H_{11}ON_3S$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C(S\cdot CH_3):NH$. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Erhitzen von Anilinoformyl-thioharnstoff mit Methyljodid im Rohr im Wasserbad (LAKRA, DAINS, *Am. Soc.* **51**, 2223). — Krystalle (aus Alkohol). F: 147—148°. — Liefert mit Phenylisocyanat S-Methyl-N.N'-dianilinoformyl-isothioharnstoff.

N-Methyl-N-anilinoformyl-harnstoff, 3-Methyl-1-phenyl-biuret $C_9H_{11}O_2N_3$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Schütteln von 1-Phenyl-biuret mit Dimethylsulfat und Natronlauge (GATEWOOD, *Am. Soc.* **47**, 411). Neben 1-Methyl-5-phenyl-biuret und N.N'-Diphenyl-harnstoff bei 1-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Methylharnstoff mit 10 Tln. Phenylisocyanat auf 80—85° (BILTZ, BECK, *B.* **58**, 2188; vgl. BILTZ, JELTSCH, *B.* **56**, 1925). — Nadeln (aus Wasser). Krystallographisches: G. F: 183° (G.; B., B.). Sehr leicht löslich in heißem Methanol und Alkohol (G.). — Bleibt beim Behandeln mit salpetriger Säure in Methanol unter Kühlung unverändert (B., B.). Liefert beim Erhitzen mit Anilin auf ca. 180° N.N'-Diphenyl-harnstoff (G.).

S-Methyl-N.N'-dianilinoformyl-isothioharnstoff $C_{16}H_{16}O_2N_4S$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N:C(S\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Behandlung von S-Methyl-isothioharnstoff-hydrojodid in konz. Kalilauge oder von S-Methyl-N-anilinoformyl-isothioharnstoff mit Phenylisocyanat (LAKRA, DAINS, *Am. Soc.* **51**, 2223). — F: 142° (aus Alkohol). — Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge Methylmercaptan, Anilin und Phenylisocyanursäure. Liefert mit Kaliumhydrosulfid N.N'-Dianilinoformyl-thioharnstoff.

S-Äthyl-N.N'-dianilinoformyl-isothioharnstoff $C_{17}H_{18}O_2N_4S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N : C(S \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus S-Äthyl-isothioharnstoff und Phenylisocyanat (LAKRA, DAINS, *Am. Soc.* **51**, 2224). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 145°.

ω-Phenyl-ureidoessigsäure, Anilinoformylglycin, δ-Phenyl-hydantoinsäure $C_9H_{10}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 359). Zur Bildung aus Glycin und Phenylisocyanat (H 359) vgl. BILTZ, SLOTTA, *J. pr.* [2] **113**, 267. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 3-Phenyl-hydantoin (Syst. Nr. 3587) (WUNDERLY, *Ph. Ch.* **112**, 181).

Anilinoformyl-diglycyl-glycin, Anilinoformyl-triglycin $C_{13}H_{16}O_5N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Ist nach ABDERHALDEN, FLEISCHMANN (*Fermentf.* **10**, 198; *C.* **1929** I, 2317) nicht identisch mit der H 360 als Anilinoformyl-diglycyl-glycin beschriebenen Verbindung, der demnach eine andere Konstitution zukommen muß. — *B.* Beim Schütteln von Diglycylglycin mit Phenylisocyanat und verd. Natronlauge bei —5° (A., F.). — Nadeln (aus Wasser). F: 214—216°. Löslich in heißem Alkohol, Methanol und Eisessig, unlöslich in Äther, Aceton und Essigester. — Wird durch 1n-Natronlauge unter Bildung von Anilinoformylglycin gespalten; Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 37°: A., F. Wird von Erepsin und Trypsin + Kinase bei 37° und p_H 7,8 bzw. 8,3 nicht abgebaut.

Anilinoformyl-triglycyl-glycin, Anilinoformyl-tetraglycin $C_{15}H_{19}O_6N_5 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (ABDERHALDEN, FLEISCHMANN, *Fermentf.* **10**, 199; *C.* **1929** I, 2317). — Blättchen (aus Wasser), Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich von 220° an. Schwer löslich in Alkohol. — Wird durch 1n-Natronlauge unter Bildung von Anilinoformylglycin gespalten; Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 37°: A., F. Wird durch Erepsin und Trypsin + Kinase bei 37° und p_H 7,8 bzw. 8,3 nicht abgebaut.

Anilinoformyl-tetraglycyl-glycin, Anilinoformyl-pentaglycin $C_{17}H_{22}O_7N_6 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (ABDERHALDEN, FLEISCHMANN, *Fermentf.* **10**, 199; *C.* **1929** I, 2318). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich von 220° an. Schwer löslich in Alkohol, leichter in heißem Eisessig. — Wird durch 1n-Natronlauge unter Bildung von Anilinoformylglycin gespalten; Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 37°: A., F. Wird von Trypsin + Kinase bei 37° und p_H 8,3 zu 14% abgebaut.

Anilinoformyl-glycyl-dl-valin $C_{14}H_{19}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Glycyl-dl-valin und Phenylisocyanat in verd. Natronlauge bei 0° (ABDERHALDEN, RINDTORFF, SCHMITZ, *Fermentf.* **10**, 221; *C.* **1929** I, 2320). — Krystalle (aus Wasser). F: 155° (unkorr.). Löslich in heißem Wasser, Methanol und Alkohol, schwer in kaltem Wasser und in Äther. — Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Natronlauge bei 37° und durch Trypsin + Kinase bei p_H 8,3: A., R., SCH. Wird durch Erepsin bei 37° nicht hydrolysiert.

Anilinoformyl-glycyl-dl-valyl-glycin $C_{16}H_{22}O_5N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Nadeln. Sintert bei 193°; F: 197—198° (ABDERHALDEN, SAH, SCHWAB, *Fermentf.* **10**, 269; *C.* **1929** I, 2321).

Anilinoformyl-glycyl-dl-leucin $C_{15}H_{21}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Glycyl-dl-leucin und Phenylisocyanat in verd. Natronlauge bei 0° (BERGMANN, MIEKELEY, *A.* **458**, 74; ABDERHALDEN, RINDTORFF, SCHMITZ, *Fermentf.* **10**, 219; *C.* **1929** I, 2319). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 177° (A., R., SCH.), 176,5° (korr.) (B., M.). Leicht löslich in absol. Alkohol, schwerer in Wasser, Äther und Chloroform (B., M.; vgl. a. A., R., SCH.). — Liefert beim Erhitzen mit 5n-Salzsäure 3-Phenyl-hydantoin (Syst. Nr. 3587) und dl-Leucin (B., M.). Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Natronlauge bei 37° sowie durch Trypsin + Kinase bei p_H 8,3 und 37°: A., R., SCH. Wird durch Erepsin bei 37° nicht hydrolysiert (A., R., SCH.).

Anilinoformyl-glycyl-[α-amino-önanthsäure] $C_{16}H_{23}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 181° (ABDERHALDEN, SCHWAB, *Fermentf.* **9**, 511; *C.* **1928** II, 578). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — Geschwindigkeit der Spaltung durch Trypsin + Kinase bei p_H 8,2: A., SCH.

Anilinoformyl-glycyl-[α-amino-caprylsäure] $C_{17}H_{25}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 185° (ABDERHALDEN, SCHWAB, *Fermentf.* **9**, 511; *C.* **1928** II, 578. Fast unlöslich in Wasser. — Geschwindigkeit der Spaltung durch Trypsin + Kinase bei p_H 8,6: A., SCH.

Anilinoformyl-glycyl-dl-serin $C_{12}H_{15}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$. Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Essigester, Äther und Petroläther (BERGMANN, MIEKELEY, *A.* **458**, 73). — Liefert beim Kochen mit 5n-Salzsäure 3-Phenyl-hydantoin (Syst. Nr. 3587) und dl-Serin (B., M.). Geschwindigkeit der Spaltung durch Trypsin + Kinase und durch Erepsin bei p_H 8,4: ABDERHALDEN, SCHWAB, *Fermentf.* **9**, 512; *C.* **1928** II, 578.

N-Methyl-N-anilinoformyl-glycin, β-Methyl-δ-phenyl-hydantoinsäure $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (vgl. H 361). *B.* Bei längerer Einw. von Alkalilauge auf 1-Methyl-3-phenyl-hydantoin (GATEWOOD, *Am. Soc.* **47**, 2178). — Tafeln (aus Wasser). Krystallographisches: GAT. F: 150° (Zers.); das von PAAL, GANSER (*B.* **28** [1895], 3233) beschriebene Präparat vom Schmelzpunkt 102° enthielt wahrscheinlich 1-Methyl-3-phenyl-hydantoin (GAT.). — Liefert beim Kochen mit 20%iger Salzsäure 1-Methyl-3-phenyl-hydantoin (Syst. Nr. 3587) (GAT.). Beständig gegen Alkalilauge (GAT.).

Anilinoformyl-[l(+)-alanyl-l(+)-alanin] $C_{13}H_{17}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. Prismen. F: 176° (ABDERHALDEN, DELGADO Y MIER, *Fermentf.* **10**, 252; *C.* **1929** I, 2320). Wird durch 1n-Natronlauge in Anilinoformyl-[l(+)-alanin] und l(+)-Alanin gespalten; Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 37°: A., D.

Anilinoformyl-dl-alanyl-[dl-α-amino-butyryl]-glycin $C_{16}H_{22}O_5N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. F: 208—210° (ABDERHALDEN, HERRMANN, *Fermentf.* **10**, 150; *C.* **1929** I, 2313). — Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Natronlauge bei 37° und durch Trypsin + Kinase: A., H.

Anilinoformyl-dl-alanyl-dl-valyl-glycin $C_{17}H_{24}O_5N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. F: 218° (ABDERHALDEN, HERRMANN, *Fermentf.* **10**, 152; *C.* **1929** I, 2313).

β-[ω-Phenyl-ureido]-propionsäure $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 362).

H 362, Z. 12 v. u. statt „3-Phenyl-hydrouracil" lies „1-Phenyl-hydrouracil".

Anilinoformyl-[dl-α-amino-butyryl]-glycin $C_{13}H_{17}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Prismen. F: 203° (ABDERHALDEN, HERRMANN, *Fermentf.* **10**, 148; *C.* **1929** I, 2313). Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser, Äther, Chloroform und Petroläther. — Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Natronlauge bei 37° und durch Trypsin + Kinase: A., H. Wird durch Erepsin nicht gespalten.

α-[α-Methyl-ω-phenyl-ureido]-isobutyronitril, N-Methyl-N-[α-cyan-isopropyl]-N'-phenyl-harnstoff $C_{12}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$. *B.* Beim Schütteln von α-Methyl-amino-isobuttersäure-nitril mit Phenylisocyanat in absol. Benzol (BILTZ, SLOTTA, *J. pr.* [2] **113**, 257). — Prismen (aus Alkohol). F: 118—120° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln außer Äther und Petroläther.

Anilinoformyl-[l(+)-norvalin] $C_{12}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$. Prismen (aus Alkohol). Beginnt gegen 137° (korr.) zu sintern (ABDERHALDEN, KÜRTEN, *Fermentf.* **4**, 331; *C.* **1921** III, 296). Schwer löslich in Petroläther, leicht in Alkohol und Essigester, unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln.

Anilinoformyl-[d(—)-norvalin] $C_{12}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$. Beginnt gegen 137° (korr.) zu sintern (ABDERHALDEN, KÜRTEN, *Fermentf.* **4**, 331; *C.* **1921** III, 296). Zeigt die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie die vorangehende Verbindung.

Anilinoformyl-dl-norvalin $C_{12}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$ (vgl. H 363). Prismen. Sintert gegen 164° (korr.)[1] (ABDERHALDEN, KÜRTEN, *Fermentf.* **4**, 332; *C.* **1921** III, 296). Unlöslich in Wasser und Chloroform, schwer löslich in Äther und Petroläther, leicht in Alkohol und Essigester.

β-[ω-Phenyl-ureido]-n-valeriansäure $C_{12}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Amino-n-valeriansäure und Phenylisocyanat in alkal. Lösung (ANZIEGIN, GULEWITSCH, *H.* **158**, 38). — Nadeln oder Tafeln (aus Wasser). F: 141,5°. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser. — Beim Eindampfen mit Salzsäure (D: 1,12) erhält man 1-Phenyl-4-äthyl-hydrouracil (Syst. Nr. 3587). Gibt beim Erhitzen mit Phenylsenföl auf 140° 1-Phenyl-4-äthyl-2-thio-hydrouracil (Syst. Nr. 3587).

β-[ω-Phenyl-ureido]-isovaleriansäure $C_{12}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 363).

H 363, Z. 19—20 v. o. statt „6.6-Dimethyl-3-phenyl-hydrouracil lies „1-Phenyl-4.4-dimethyl-hydrouracil".

Anilinoformyl-dl-valyl-glycin $C_{14}H_{19}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Nadeln. F: 188—190° (unkorr.) (ABDERHALDEN, SAH, SCHWAB, *Fermentf.* **10**, 266; *C.* **1929** I, 2321). — Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Natronlauge bei 37°: A., S., SCH.

Anilinoformyl-dl-valyl-glycyl-glycin $C_{16}H_{22}O_5N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Nadeln. Sintert bei 212°; F: 216—217° (ABDERHALDEN, SAH, SCHWAB, *Fermentf.* **10**, 267; *C.* **1929** I, 2321). — Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Natronlauge bei 37° und durch Trypsin + Kinase bei p_H 7,8 und 37°: A., S., SCH.

---

[1]) Vgl. die abweichende Angabe in H 363.

Bis-[anilinoformyl-l(+)-valyl-l(+)-alanyl]-l(—)-cystin $C_{36}H_{50}O_{10}N_8S_2$ = $[C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_3H_7)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S—]_2$. Zersetzt sich bei 175° (ABDERHALDEN, FLEISCHMANN, *Fermentf.* **10**, 197; *C.* **1929** I, 2317). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Natronlauge bei 37° und durch Trypsin + Kinase bei p_H 8,3 und 37°: A., F.

Anilinoformyl-dl-leucyl-glycin $C_{15}H_{21}O_4N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. F: 190—191° (korr.) (BERGMANN, MIEKELEY, *A.* **458**, 75). — Liefert beim Erhitzen mit 5n-Salzsäure 3-Phenyl-5-isobutyl-hydantoin (Syst. Nr. 3587) und Glycin (B., M.). Wird durch 1n-Natronlauge in Anilinoformyl-dl-leucin und Glycin gespalten (ABDERHALDEN, MÖLLER, *H.* **176**, 212). Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Natronlauge und 0,1n-Natronlauge bei 37°: A., M.; durch Erepsin, Trypsin + Kinase und einen Extrakt aus Pankreaspulver: A., SCHWAB, *Fermentf.* **9**, 511, 513; **10**, 184, 185; *C.* **1928** II, 578; **1929** I, 2316.

Anilinoformyl-dl-leucyl-glycyl-glycin $C_{17}H_{24}O_5N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 363). Geschwindigkeit der Spaltung durch Erepsin, Trypsin + Kinase und durch einen Extrakt aus Pankreaspulver: ABDERHALDEN, SCHWAB, *Fermentf.* **9**, 512, 513; **10**, 184, 185; *C.* **1928** II, 578; **1929** I, 2316.

Anilinoformyl-[l(—)-leucyl-glycyl-l(—)-leucin] $C_{21}H_{32}O_5N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO_2H$. Amorph. — Geschwindigkeit der Spaltung durch Trypsin + Kinase und durch Erepsin: ABDERHALDEN, SCHWAB, *Fermentf.* **9**, 511; *C.* **1928** II, 578.

Bis-[anilinoformyl-l(—)-leucyl-glycyl]-l(—)-cystin $C_{36}H_{50}O_{10}N_8S_2$ = $[C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S—]_2$. Zersetzt sich bei 190° (ABDERHALDEN, FLEISCHMANN, *Fermentf.* **10**, 198; *C.* **1929** I, 2317). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Natronlauge bei 37° und durch Trypsin + Kinase bei p_H 8,3 und 37°: A., F.

Anilinoformyl-[l(—)-leucyl-l(+)-alanyl-l(+)-valyl-l(—)-leucyl-glycyl-l(+)-glutaminsäure] $C_{34}H_{53}O_{10}N_7 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_3H_7)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Pulver. Löslich in Methanol und Alkohol, sehr schwer löslich in Äther, Benzol und Wasser; löslich in Alkalilauge (ABDERHALDEN, ROSSNER, *Fermentf.* **10**, 99; *C.* **1929** I, 91). — Geschwindigkeit der Spaltung durch Trypsin + Kinase bei p_H 8,3: A., R.

Anilinoformyl-dl-leucyl-β-alanin $C_{16}H_{23}O_4N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Krystallinisch. Sintert gegen 150°; F: 160—162° (ABDERHALDEN, REICH, *Fermentf.* **10**, 176; *C.* **1929** I, 2315). Reagiert stark sauer. — Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Natronlauge bei 37°: A., R. Wird durch Erepsin und Trypsin + Kinase bei p_H 7,8 bzw. 8,3 nicht hydrolysiert.

Anilinoformyl-dl-leucyl-[β-amino-buttersäure] $C_{17}H_{25}O_4N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Spieße (aus verd. Alkohol). F: 188° (ABDERHALDEN, FLEISCHMANN, *Fermentf.* **10**, 201; *C.* **1929** I, 2318). Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Chloroform, schwer in Äther und Wasser. — Liefert bei der Spaltung durch 1n-Natronlauge Anilinoformyl-dl-leucin; Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 37°: A., F. Wird durch Erepsin und durch Trypsin + Kinase nicht angegriffen.

Anilinoformyl-dl-leucyl-[γ-amino-buttersäure] $C_{17}H_{25}O_4N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO\cdot NH\cdot [CH_2]_3\cdot CO_2H$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 166° (ABDERHALDEN, SCHWAB, *Fermentf.* **10**, 182; *C.* **1929** I, 2316). Leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem Wasser. — Wird durch Trypsin + Kinase und einen Extrakt aus Pankreaspulver nicht gespalten.

Anilinoformyl-[l(—)-leucyl-l(—)-leucin] $C_{19}H_{29}O_4N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO_2H$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 198° (ABDERHALDEN, FLEISCHMANN, *Fermentf.* **9**, 527; *C.* **1928** II, 580). $[\alpha]_D^{20}$: —68,7° (n-Natronlauge; c = 1,6). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — Bei der Spaltung durch 1n-Natronlauge entsteht Anilinoformyl-dl-leucin; Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 37°: A., F.

Anilinoformyl-dl-leucyl-dl-leucyl-[β-amino-buttersäure] $C_{23}H_{36}O_5N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 212° (ABDERHALDEN, FLEISCHMANN, *Fermentf.* **10**, 202; *C.* **1929** I, 2318). Leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwer in Wasser und Alkalien. — Wird durch 1n-Natronlauge bei 37° hydrolysiert.

Bis-[anilinoformyl-dl-leucyl]-dl-ornithin $C_{31}H_{44}O_6N_6 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO\cdot NH\cdot [CH_2]_3\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_4H_9)\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. Amorph (aus Methanol). Sintert bei 98°; zersetzt sich bei 130° (ABDERHALDEN, SICKEL, *Fermentf.* **10**, 192; *C.* **1929** I, 2317). Ziemlich leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser; schwer löslich in 1n-Natronlauge. — Geschwindigkeit der Spaltung durch ca. 25%ige alkoholische Natronlauge bei 37—40°: A., S. Wird von Erepsin und Trypsin + Kinase nicht gespalten.

α - [ω - Phenyl - ureido] - β - mercapto - propionsäure, N - Anilinoformyl - [l(+) - cystein], Phenyluraminocystein $C_{10}H_{12}O_3N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot SH$. *B.* Aus l(+)-Cystein-hydrochlorid und Phenylisocyanat in überschüssiger Natronlauge unter Kühlung (SHIPLE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **55**, 683). Findet sich im Kaninchenharn nach Verfütterung von N.N'-Dianilinoformyl-[l(—)-cystin] (LEWIS, MCGINTY, *J. biol. Chem.* **53**, 351; L., UPDEGRAFF, McG., *J. biol. Chem.* **59**, 66). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 134—136° (SHI., SHE.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, löslich in Äther, fast unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Schwefelkohlenstoff, kaltem Eisessig und kaltem Wasser (SHI., SHE.). — Wird im Kaninchenorganismus nach Verfütterung zu ca. 40% oxydiert (ROSE, SHIPLE, SHERWIN, *Am. J. Physiol.* **69**, 526; *C.* **1924** II, 1947). — Gibt eine intensive Nitroprussid-Reaktion (SHI., SHE.). — $CuC_{10}H_{10}O_3N_2S$ (L., McG.).

α - [ω - Phenyl - ureido] - β - benzylmercapto - propionsäure, S - Benzyl - N - anilinoformyl-[l(+)-cystein] $C_{17}H_{18}O_3N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus S-Benzyl-[l(+)-cystein] und Phenylisocyanat in wenig Natronlauge oder aus N-Anilinoformyl-[l(+)-cystein] und Benzylchlorid in verd. Natronlauge (SHIPLE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **55**, 679, 684). — Krystalle (aus Aceton + Wasser). F: 145—146,5°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Essigester, löslich in Äther, schwer löslich in heißem Eisessig, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Wasser. Löst sich nicht in Mineralsäuren. — Gibt beim Erhitzen mit 10%iger Salzsäure unter Zusatz von Aceton 3-Phenyl-5-benzylmercaptomethyl-hydantoin (Syst. Nr. 3636).

N.N'-Dianilinoformyl-[l(—)-cystin], Phenyluraminocystin $C_{20}H_{22}O_6N_4S_2 = [C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S—]_2$ (H 364). Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 160° (SHIPLE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **55**, 674), 148—149° (unkorr.) (GORTNER, HOFFMAN, *J. biol. Chem.* **72**, 442). Das N.N'-Dianilinoformyl-Derivat eines aus Nierensteinen gewonnenen Cystins schmolz bei 132—133° (unkorr.) (G., H.). Über Gelbildung aus 1%iger Lösung in verd. Alkohol vgl. G., H. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, löslich in Eisessig, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Äther, Essigester und Wasser (SHI., SHE.). Löst sich nicht in Mineralsäuren, sehr leicht dagegen in Alkalien (SHI., SHE.). — Wird nach Verfütterung an Kaninchen teilweise als N-Anilinoformyl-[l(+)-cystein] im Harn ausgeschieden (LEWIS, MCGINTY, *J. biol. Chem.* **53**, 351; L., UPDEGRAFF, McG., *J. biol. Chem.* **59**, 66), teilweise (zu ca. 40%) oxydiert (ROSE, SHIPLE, SHERWIN, *Am. J. Physiol.* **69**, 521; *C.* **1924** II, 1947; vgl. a. L., ROOT, *J. biol. Chem.* **50**, 304).

Inaktives N.N'-Dianilinoformyl-cystin $C_{20}H_{22}O_6N_4S_2 = [C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S—]_2$. *B.* Aus inaktivem Cystin (vgl. E II 4, 935) und Phenylisocyanat in alkal. Lösung (GORTNER, HOFFMAN, *J. biol. Chem.* **72**, 442). — Nadeln. F: 181° (unkorr.)[1]).

α-[ω-Phenyl-ureido]-β-oxy-isovaleriansäure $C_{12}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot C(OH)(CH_3)_2$. F: 162° (Zers.) (SCHRAUTH, GELLER, *B.* **55**, 2790). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Essigester, ziemlich leicht in Wasser.

δ-[ω-Phenyl-ureido]-α.γ-dioxy-n-valeriansäure $C_{12}H_{16}O_5N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. Sirup. Fast unlöslich in Benzol und Äther, löslich in Alkohol, Aceton, heißem Wasser und in Laugen (TRAUBE, FISCHER, *A.* **440**, 172).

[ω - Phenyl - ureido] - malonsäure - diäthylester $C_{14}H_{18}O_5N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Aminomalonsäurediäthylester und Phenylisocyanat in Äther (CERCHEZ, *Bl.* [4] **47** [1930], 1288; vgl. a. GATEWOOD, *Am. Soc.* **47**, 2179). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Alkohol + Petroläther). Krystallographisches: G. F: 117° (C.). Löslich in Benzol, Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser und Petroläther (C.). — Liefert beim Kochen mit 20%iger Salzsäure 3-Phenyl-hydantoin (Syst. Nr. 3587) (G.).

[ω - Phenyl - ureido] - malonsäure - bis - methylamid $C_{12}H_{16}O_3N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO\cdot NH\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Eindampfen einer alkoh. Lösung von [ω-Phenyl-ureido]-malonsäure-diäthylester mit Methylamin (GATEWOOD, *Am. Soc.* **47**, 2180). — Tafeln (aus Wasser). Krystallographisches: G. F: 225°.

α-[ω-Phenyl-ureido]-isobutylmalonsäure-diäthylester $C_{18}H_{26}O_5N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. F: 128° (LOCQUIN, CERCHEZ, *Bl.* [4] **43**, 932).

α-[ω-Phenyl-ureido]-allylmalonsäure-diäthylester $C_{17}H_{22}O_5N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. F: 114° (LOCQUIN, CERCHEZ, *Bl.* [4] **43**, 932).

β-Anilinoformylimino-propionsäure bzw. **β-[ω-Phenyl-ureido]-acrylsäure** $C_{10}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bzw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von verd. Salzsäure auf die Dinatriumverbindung des 1-Phenyl-2.6-dioxo-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(4)-äthylesters (H **25**, 255) (MÜLLER, *J. pr.* [2] **56** [1897], 496; vgl. BACHSTEZ, *B.* **64** [1931], 2684). — Nadeln (aus Wasser). F: 272° (Zers.) (M.). Löslich in Wasser und Alkohol.

[1]) Nach LORING, DU VIGNEAUD (*J. biol. Chem.* **102** [1933], 294) schmilzt das N.N'-Dianilinoformyl-Derivat des dl-Cystins bei 195—196° (korr.), das des Mesocystins bei 191—192° (korr.).

N-Phenyl-N'-sulfoacetyl-harnstoff $C_9H_{10}O_5N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. *B.* Bei der Umsetzung von N-Phenyl-N'-chloracetyl-harnstoff mit Kaliumsulfit (ANDREASCH, *M.* **43**, 488). — Kaliumsalz. Schuppen. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser.

N-Phenyl-N'-[α-sulfo-propionyl]-harnstoff $C_{10}H_{12}O_5N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von N-Phenyl-N'-[α-brom-propionyl]-harnstoff mit wäßrig-alkoholischer Kaliumsulfit-Lösung (ANDREASCH, *M.* **45**, 4). — $KC_{10}H_{11}O_5N_2S + H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser und siedendem Alkohol.

1.2-Bis-[ω-phenyl-ureido]-äthan, Äthylen-bis-[ω-phenyl-harnstoff] $C_{16}H_{18}O_2N_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2—]_2$ (H 365). *B.* Beim Zufügen von Anilin zu einer Lösung von Äthylendiisocyanat (E II 4, 694) in Tetrachlorkohlenstoff (CURTIUS, HECHTENBERG, *J. pr.* [2] **105**, 318). — Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 245° (Zers.). Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Tetrakis-anilinoformyl-spermin $C_{38}H_{46}O_4N_8 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot [CH_2]_4 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot [CH_2]_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Sperminhydrochlorid (E II 4, 704) und Phenylisocyanat in 2n-Natronlauge (DUDLEY, M. C. ROSENHEIM, O. ROSENHEIM, *Biochem. J.* **18**, 1270). — Nadeln (aus Alkohol). F: 179—180°.

2.3-Bis-[ω-phenyl-ureido]-butan $C_{18}H_{22}O_2N_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3)—]_2$. Krystallpulver. F: 230° (FREJKA, ZAHLOVÁ, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 185; *C.* **1927** I, 58; **1929** II, 547).

1.2.2-Tris-[ω-phenyl-ureido]-butan $C_{25}H_{28}O_3N_6 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 1.2.2-Tris-carbonylamino-butan und Anilin in siedendem Benzol (CURTIUS, GUND, *J. pr.* [2] **107**, 191). — Tafeln (aus absol. Alkohol durch Zusatz von wenig Wasser). F: 225°. Löslich in Alkohol, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Wasser. — Färbt sich beim Aufbewahren gelb. Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 90° 1-Amino-butanon-(2), Anilin, Kohlendioxyd und Ammoniumchlorid.

Optisch-aktive ε-Benzamino-α-[ω-phenyl-ureido]-n-capronsäure, $N^α$-Anilinoformyl-$N^ε$-benzoyl-[l(+)-lysin] $C_{20}H_{23}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus rechtsdrehender α-Amino-ε-benzamino-n-capronsäure und Phenylisocyanat in 1n-Natronlauge unter Eiskühlung (KARRER, EHRENSTEIN, *Helv.* **9**, 329). — Nicht rein erhalten. Schmilzt bei 128—130° unter Zersetzung. — Liefert beim Kochen mit 12%iger Salzsäure linksdrehendes 3-Phenyl-5-[δ-benzamino-butyl]-hydantoin (Syst. Nr. 3774).

Racemische α.α'-Bis-[ω-phenyl-ureido]-bernsteinsäure, N.N'-Dianilinoformyl-dl-diaminobernsteinsäure $C_{18}H_{18}O_6N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Rautenförmige Krystalle (aus Aceton + Chloroform) vom Schmelzpunkt 197° (unkorr.); Nadeln (aus Eisessig) vom Schmelzpunkt 200° (unkorr.) (KUHN, ZUMSTEIN, *B.* **59**, 485). Leicht löslich in verd. Natronlauge. — Liefert beim Kochen mit 25%iger Salzsäure das Dilactam $C_{18}H_{14}O_4N_4$ (Syst. Nr. 4171).

γ-[α-Hexyl-ω-phenyl-ureido]-propylarsonsäure $C_{16}H_{27}O_4N_2As = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N([CH_2]_5 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot AsO_3H_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt zwischen 118° und 124° (GOUGH, KING, *Soc.* **1928**, 2443). — Giftwirkung: G., K.

N'-Chlor-N-phenyl-harnstoff $C_7H_7ON_2Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NHCl$. *B.* Durch Behandlung von Phenylharnstoff mit einem geringen Überschuß von 0,2n-unterchloriger Säure (ELLIOTT, *Soc.* **123**, 807, 808). — Nicht rein erhalten. — Gibt beim Behandeln mit kalter Salzsäure Phenylharnstoff, beim Erwärmen mit Wasser 4-Chlor-phenylharnstoff. Bei der Einw. von Natronlauge lassen sich Phenylharnstoff, 4-Chlor-phenylharnstoff, 4-Chlor-phenylhydrazin und Chlorbenzol isolieren. Bei der Umsetzung mit wäßr. Ammoniak entstehen Phenylharnstoff, 4-Chlor-phenylharnstoff, 1-[4-Chlor-phenyl]-semicarbazid und [4-Chlor-benzolazo]-ameisensäureamid.

N-Cyan-anilin, Phenylcyanamid (Cyananilid) $C_7H_6N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CN$ (H 368; E I 235). *B.* Beim Kochen von Formanilidoxim mit alkoh. Kalilauge (PASSERINI, *G.* **57**, 456). Bei der Einw. von Natriumazid auf Phenylsenföl in kaltem Alkohol (STOLLÉ, HENKE-STARK, *J. pr.* [2] **124**, 272). Aus Thiocarbanilsäureazid beim Kochen in Benzol oder bei längerem Erhitzen mit Salzsäure (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **44** [1914], 671, 674). Bei der Spaltung von 1-Phenyltetrazol (Syst. Nr. 4013) mit siedender 10%iger Natronlauge (ST., H.-ST., *J. pr.* [2] **124**, 290). — Liefert beim Erhitzen mit Schwefel im Rohr auf 260° 2-Mercapto-benzthiazol (Syst. Nr. 4278) (BRUNI, LEVI, *G.* **54**, 405). Beim Erhitzen mit einer 10%igen Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure in Benzol unter Druck auf dem Wasserbad bildet sich 1-Phenyl-5-amino-tetrazol (Syst. Nr. 4110) (ST., H.-ST., *J. pr.* [2] **124**, 293). Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid N-Phenyl-N'-acetyl-harnstoff (S. 208) (ST., H.-ST., *J. pr.* [2] **124**, 287). Das Kaliumsalz gibt beim Erwärmen mit Chlorameisensäure-äthylester in Alkohol auf dem Wasserbad Phenyl-cyan-urethan $C_6H_5 \cdot N(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (S. 249) (SCOTT, COHEN, *Soc.* **121**, 2050).

Phenylguanidin $C_7H_9N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ bzw. $C_6H_5 \cdot N:C(NH_2)_2$ (H 369; E I 235). *B.* Beim Kochen von Nitroguanidin mit Anilin in Wasser (DAVIS, *Pr. nation. Acad. USA.* **11** [1925], 72). Beim Kochen von S-Methyl-isothioharnstoff-sulfat mit überschüssigem Anilin unter vermindertem Druck (SMITH, *Am. Soc.* **51**, 477). Beim Erwärmen von S-Äthyl-isothioharnstoff-hydrobromid mit überschüssigem Anilin in Gegenwart von wenig Wasser oder Pyridin auf 100°, neben N.N'-Diphenyl-guanidin und Guanidin (SCHOTTE, PRIEWE, ROESCHEISEN, *H.* **174**, 164). Aus salpetersaurem Formamidindisulfid (E II **3**, 133) und Anilin auf dem Wasserbad, neben Thioharnstoff (FROMM, *A.* **447**, 290). — Krystalle (aus Benzol). Monoklin (SM.). F: 66—67° (SM.), 65° (ROESSLER & HASSLACHER Chemical Co., WILLIAMS, A. P. 1575844; *C.* **1926** II, 116). Löslich in Benzol und Alkohol, schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Äther und Wasser (SM.). — Liefert beim Erhitzen mit Schwefel im Rohr auf 270° 2-Mercapto-benzthiazol (Syst. Nr. 4278) (BRUNI, LEVI, *R. A. L.* [5] **32** II, 316; *G.* **54**, 401). — Pharmakologische Wirkung: CANNAVOL, *Arch. Farmacol. sperim.* **45**, 249, 273; *C.* **1929** I, 1581. — Verwendung als Vulkanisationsbeschleuniger: ROESSLER & HASSLACHER Chemical Co., WILLIAMS. — Hydrochlorid $C_7H_9N_3 + HCl$. Sehr hygroskopische Krystalle. Monoklin (SM.). F: 76° (SCH., P., R.). Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Essigester (SM.), fast unlöslich in Chloroform und Äther (SCH., P., R.). Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Dunkelfärbung (SCH., P., R.). — Sulfat $2C_7H_9N_3 + H_2SO_4$. Monokline Krystalle. F: 205° (SM.). Löslich in Wasser, schwer löslich in 95%igem Alkohol. — Nitrat $C_7H_9N_3 + HNO_3$ (H 369). Trikline Krystalle (aus Wasser). F: 118—119° (SM.). Löslich in Alkohol und heißem Wasser. — Carbonat $2C_7H_9N_3 + H_2CO_3$ (E I 236). F: 138—140° (SM.). — Chloroaurat $C_7H_9N_3 + HAuCl_4$ (H 369). Orangegelbe Tafeln. Zersetzt sich bei 161° (korr.) (SCH., P., R.). — Chloroplatinat (H 369). Goldgelbe, trikline Krystalle. F: 196° (SM.). Schwer löslich in Wasser. — Pikrat (H 369). Gelbe Nadeln oder Tafeln (aus Wasser). Krystallographisches: SM. F: 228° (korr.) (SCH., P., R.), 218° bis 220° (SM.).

N.N-Diäthyl-N'-phenyl-guanidin $C_{11}H_{17}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot N(C_2H_5)_2$ bzw. $C_6H_5 \cdot N:C(NH_2) \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Diäthylcyanamid mit Anilinhydrochlorid in Alkohol im Rohr auf 100° (SCHOTTE, PRIEWE, ROESCHEISEN, *H.* **174**, 170). — Pikrat $C_{11}H_{17}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Krystalle (aus Wasser). F: 120° (korr.).

N.N'-Diphenyl-guanidin $C_{13}H_{13}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_5$ bzw. $C_6H_5 \cdot N:C(NH_2) \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 369; E I 236). *B.* Aus Anilin und Bromcyan in Wasser bei 80—85° (NAUNTON, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 378 T; *C.* **1927** I, 368). Beim Erwärmen von S-Äthyl-isothioharnstoff-hydrobromid mit überschüssigem Anilin in Gegenwart von etwas Wasser oder Pyridin auf 100°, neben Phenylguanidin und Guanidin (SCHOTTE, PRIEWE, ROESCHEISEN, *H.* **174**, 164). In geringer Menge beim Erhitzen von Anilinhydrochlorid mit Dicyandiamid auf 190—200° (RIESSER, *H.* **131**, 206). In geringer Menge beim Erhitzen von Phenylguanidin-hydrochlorid mit überschüssigem Anilin auf 150° (SCH., P., R., *H.* **174**, 170). Durch Erhitzen von Thiocarbanilid mit wäßr. Ammoniak in Gegenwart von Zinkchlorid oder Zinkoxyd und Natronlauge oder Bariumhydroxyd unter Druck auf 70—80° (Naugatuck Chem. Comp., D.R.P. 418100; *C.* **1926** I, 230; *Frdl.* **15**, 186; I. G. Farbenind., D.R.P. 481994; *Frdl.* **16**, 2516). — F: 151,5° (korr.) (SCH., P., R., *H.* **174**, 168), 148—148,5° (NAUNTON). Löslichkeit in Wasser bei Zimmertemperatur: ca. $^1/_{630}$ Mol/l (METZ, *Z. El. Ch.* **34**, 292). Sehr leicht löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Alkohol, löslich in heißem Benzol, fast unlöslich in kaltem Toluol (CARLTON, *Am. Soc.* **44**, 1470; vgl. a. SCH., P., R.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b in Wasser bei 18° (aus Leitfähigkeitsmessungen berechnet): ca. 8×10^{-5} (WALDEN, ULICH, *Z. El. Ch.* **34**, 26), ca. 6×10^{-5} (METZ).

Diphenylguanidin ist an der Luft beständig (CARLTON, *Am. Soc.* **44**, 1471). Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung: FRANCIS, *Am. Soc.* **48**, 1633. Liefert beim Erhitzen mit Schwefel im Rohr auf 260—270° 2-Mercapto-benzthiazol (Syst. Nr. 4278) und wenig 2-Anilino-benzthiazol (Syst. Nr. 4278); die letztgenannte Verbindung entsteht als Hauptprodukt beim Kochen mit Schwefel in Anilin (BRUNI, LEVI, *R. A. L.* [5] **32** II, 314; *G.* **54**, 399). Zum Mechanismus der Reaktion mit Schwefelkohlenstoff (H 369) vgl. SCOTT, *Ind. eng. Chem.* **15**, 287; *C.* **1924** I, 2109. Liefert beim Kochen mit Anilin neben anderen Produkten N.N'.N''-Triphenyl-guanidin (S. 246) (KLINGNER, *H.* **155**, 227). Beim Behandeln mit 1 Mol Anilin und 1 Mol Schwefelkohlenstoff und Kochen des Reaktionsprodukts [Diphenylguanidinsalz der Phenyl-dithiocarbamidsäure (?)] mit Benzol bildet sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff hauptsächlich N.N'-Diphenyl-N''-anilinothioformyl-guanidin (S. 230) (SCOTT; vgl. BEDFORD, SEBRELL, *Ind. eng. Chem.* **14** [1922], 30). Verbindet sich mit Diphenylcarbodiimid zu 1.2.4.5-Tetraphenyl-biguanid (S. 247) (SCOTT).

Pharmakologische Wirkung: RIESSER, *H.* **131**, 206; ALLES, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **28**, 265, 274; *C.* **1926** II, 2084; CANNAVOL, *Arch. Farmacol. sperim.* **45**, 249, 273; *C.* **1929** I, 1581. — Zur Anwendung als Vulkanisationsbeschleuniger vgl. SCOTT, *Ind. eng. Chem.* **15**, 289; *C.* **1924** I, 2109; SEBRELL, VOGT, *Ind. eng. Chem.* **16**, 792; *C.* **1925** I, 169; ANONYMUS, *India Rubber J.*

71, 103; *C.* **1926** I, 2256; NAUNTON, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 378 T; *C.* **1927** I, 368; STOLL, *Gummi-Ztg.* **41**, 193; *C.* **1927** I, 370; GLASUNOW, *Ž. chim. Promyšl.* **2**, 822; *C.* **1927** I, 651. — Läßt sich direkt mit wäßriger oder alkoholischer Salzsäure in der Kälte in Gegenwart von Bromphenolblau oder Methylrot als Indikator titrieren; Anwendung als Urtiter in der Alkalimetrie und Acidimetrie: CARLTON, *Am. Soc.* **44**, 1472.

Hydrochlorid $C_{13}H_{13}N_3 + HCl$ (im Vakuum bei 100°) (H 369). Krystalle. F: 137,5° (korr.) (SCHOTTE, PRIEWE, ROESCHEISEN, *H.* **174**, 169). Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Äther. — Perchlorat $C_{13}H_{13}N_3 + HClO_4$ (bei 150°). Krystalle (aus Wasser). F: 161—163° (ARNDT, NACHTWEY, *B.* **59**, 447). D: 1,3 (WALDEN, ULICH, BUSCH, *Ph. Ch.* **123**, 447). 100 cm³ Wasser lösen bei 14,5° 1,575 g (A., N.). Elektrische Leitfähigkeit in Aceton bei 25°: W., U., B. — Nitrat (H 369). F: 195—196° (Zers.) (METZ, *Z. El. Ch.* **34**, 292). — Pikrat $C_{13}H_{13}N_3 + C_6H_3O_7N_3$ (bei 110°). Krystalle (aus Alkohol). F: 169,3° (WALDEN, ULICH, BUSCH, *Ph. Ch.* **123**, 447). D: 1,3. Elektrische Leitfähigkeit in Aceton bei 25°: W., U., B. — Trithiocarbonat $2C_{13}H_{13}N_3 + CH_2S_3$. *B.* Aus N.N'-Diphenyl-guanidin, Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff (SCOTT, *Ind. eng. Chem.* **15**, 287; *C.* **1924** I, 2109). Orangegelbe Nadeln. Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 88—89° (Zers.). Unlöslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Äther. Zersetzt sich beim Aufbewahren langsam unter Bildung von N.N'-Diphenyl-guanidin, rhodanwasserstoffsaurem N.N'-Diphenyl-guanidin, Thiocarbanilid und anderen Produkten. — Salz der Äthyl-cyclohexyl-dithiocarbamidsäure (S. 12). F: 90—95° (I. G. Farbenind., D.R.P. 498280; *C.* **1930** II, 3082; *Frdl.* **16**, 431).

N-Phenyl-N'-cyan-guanidin, Phenyl-dicyandiamid $C_8H_8N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CN$ bzw. desmotrope Formen (H 370; E I 236). *B.* Durch Reduktion von N-Phenyl-N'-cyan-azidoformamidin (S. 224) mit Schwefelwasserstoff in verd. Alkohol bei 70° (HART, *Am. Soc.* **50**, 1928). — Tafeln (aus Wasser). F: 195—196°.

N-Phenyl-N'-guanyl-guanidin, 1-Phenyl-biguanid $C_8H_{11}N_5 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ bzw. desmotrope Formen (H 370; E I 236). Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in verd. Salpetersäure N-Phenyl-N'-guanyl-harnstoff (S. 210) (PELLIZZARI, *G.* **53**, 391). Beim Erhitzen mit Schwefel im Rohr auf 260° bildet sich 2-Mercapto-benzthiazol (Syst. Nr. 4278) (BRUNI, LEVI, *G.* **54**, 405). Beim Erhitzen mit 1/2 Teil Schwefel und 2 Tln. Anilin unter Rückfluß auf ca. 180° erhält man 2-Anilino-benzthiazol (Syst. Nr. 4278) (B., L.). — Vulkanisationsbeschleunigende Wirkung von Salzen und Derivaten: ROMANI, *Caoutch. Guttap.* **20**, 12005; *C.* **1924** I, 2829. Koagulierende Wirkung auf Latex: PELIZZOLA, *C.* **1924** I, 2206.

N.N'-Diphenyl-N''-methylaminothioformyl-guanidin $C_{15}H_{16}N_4S = (C_6H_5\cdot NH)_2C:N\cdot CS\cdot NH\cdot CH_3$ bzw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von N.N'-Diphenylguanidin mit Methylsenföl in Benzol (Silesia, Verein chem. Fabr., D.R.P. 464319; *C.* **1929** I, 2478; *Frdl.* **16**, 446). — F: 165—166°.

Dekamethylen-bis-[N-phenyl-guanidin] $C_{24}H_{36}N_6 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot [CH_2]_{10}\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Bei längerer Einw. von Dekamethylendiamin auf S-Methyl-N-phenyl-isothioharnstoff-hydrojodid oder -hydrochlorid in Alkohol bei 60° (SCHERING-KAHLBAUM A.G., D.R.P. 481925; *C.* **1929** II, 2937; *Frdl.* **16**, 2512). — Nadeln (aus Aceton oder verd. Methanol). F: 143—144° [H. RICHTER]

ϑ) Kupplungsprodukte aus Carbanilsäure und Hydroxylamin.

Carbanilsäurederivat des Dichlor-acetaldoxims $C_9H_8O_2N_2Cl_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot CHCl_2$. *B.* Aus Dichloracetaldoxim und Phenylisocyanat in Benzol (ROUTALA, NEOVIUS, *B.* **57**, 253). — Krystalle mit 1 C_6H_6 (durch Verdunsten der Reaktions-Lösung, Lösen in Aceton und Fällen mit Chloroform). Bräunt sich bei ca. 155°; hat keinen scharfen Schmelzpunkt.

Carbanilsäurederivat des Methyläthylketoxims $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Phenylsenföl auf Methyläthylketoxim in alkoh. Kalilauge (GHEORGHIU, *Bl.* [4] **41**, 51, 53). — F: 135°.

Carbanilsäurederivat des Methylpropylketoxims $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (GHEORGHIU, *Bl.* [4] **41**, 53). — F: 146°.

Carbanilsäurederivat des Diäthylketoxims $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_2H_5)_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (GHEORGHIU, *Bl.* [4] **41**, 53). — F: 96—98°.

Carbanilsäurederivat des Methylisobutylketoxims $C_{13}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (GHEORGHIU, *Bl.* [4] **41**, 53). — F: 117°.

Carbanilsäurederivat des 1-Methyl-cycloheptanon-(2)-oxims $C_{15}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C_7H_{11}\cdot CH_3$. Krystalle. F: 96—97° (GODCHOT, CAUQUIL, *C. r.* **188**, 796).

Carbanilsäurederivat des [d-Fenchon]-α-oxims $C_{17}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N : C_{10}H_{16}$. *B.* Aus [d-Fenchon]-α-oxim (E II 7, 92) und Phenylisocyanat in Benzol (DELÉPINE, *Bl.* [4] **35**, 1334). — Nadeln (aus Alkohol). F: 140°. $[\alpha]_D$: +55,5°.

Carbanilsäurederivat des [d-Fenchon]-β-oxims $C_{17}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:C_{10}H_{16}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (DELÉPINE, *Bl.* [4] **35**, 1334). — Nadeln (aus Alkohol). F: 127—128°. $[\alpha]_D$: +116°.

Carbanilsäurederivat des [l-Fenchon]-α-oxims $C_{17}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:C_{10}H_{16}$. Nadeln (aus Alkohol). F: 140° (DELÉPINE, *Bl.* [4] **35**, 1334). $[\alpha]_D$: —55,5°.

Carbanilsäurederivat des [l-Fenchon]-β-oxims $C_{17}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:C_{10}H_{16}$. Nadeln (aus Alkohol). F: 127—128° (DELÉPINE, *Bl.* [4] **35**, 1334). $[\alpha]_D$: —116°.

Carbanilsäurederivat des dl-Fenchon-α-oxims $C_{17}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:C_{10}H_{16}$. *B.* Aus gleichen Teilen der optisch-aktiven Formen in Lösung (DELÉPINE, *Bl.* [4] **35**, 1334). — F: 128°.

Carbanilsäurederivat des dl-Fenchon-β-oxims $C_{17}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N: C_{10}H_{16}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (DELÉPINE, *Bl.* [4] **35**, 1334). — F: 107,5°.

Carbanilsäurederivat des [d-Campher]-oxims $C_{17}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N: C_{10}H_{16}$ (vgl. H 372). An einem durch Umsetzung von [d-Campher]-oxim mit Phenylsenföl in alkoh. Kalilauge erhaltenen Präparat fand GHEORGHIU (*Bl.* [4] **41**, 53) den Schmelzpunkt 148°.

α-Benzaldoxim-O-carbonsäure-anilid, Carbanilsäurederivat des α-Benzaldoxims $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ (H 372 und E I 237 auf Grund älterer Literatur als Carbanilsäurederivat des Benz-anti-aldoxims bezeichnet). Zur Konfiguration vgl. die bei α-Benzaldoxim (E II 7, 167) zitierte Literatur.

β-Benzaldoxim-O-carbonsäure-anilid, Carbanilsäurederivat des β-Benzaldoxims $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ (H 372 und E I 237 auf Grund älterer Literatur als Carbanilsäurederivat des Benz-syn-aldoxims bezeichnet). Zur Konfiguration vgl. die bei α-Benzaldoxim (E II 7, 167) zitierte Literatur.

Carbanilsäurederivat des 2-Nitro-α-benzaldoxims $C_{14}H_{11}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (H 373 auf Grund früherer Literatur als Carbanilsäurederivat des 2-Nitro-benz-anti-aldoxims bezeichnet). *B.* Bei 24-stdg. Aufbewahren von 2-Nitro-α-benzaldoxim (E II 7, 188) mit Phenylisocyanat in Äther im Dunkeln (BRADY, MCHUGH, *Soc.* **127**, 2425). — Krystalle (aus Petroläther). F: 119°. — Liefert bei der Hydrolyse mit 2n-Natronlauge 2-Nitro-α-benzaldoxim zurück.

Die H 373 als Carbanilsäurederivat des 2-Nitro-benz-syn-aldoxims bezeichnete Verbindung ist das Derivat des 2-Nitro-β-benzaldoxims (vgl. E II 7, 188).

Carbanilsäurederivat des 3-Nitro-α-benzaldoxims $C_{14}H_{11}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (H 373 und E I 237 auf Grund früherer Literatur als Carbanilsäurederivat des 3-Nitro-benz-anti-aldoxims bezeichnet). *B.* Bei der Einw. von 1 Mol Carbanilsäurechlorid auf das Natriumsalz des 3-Nitro-α-benzaldoxims (E II 7, 192) in Äther (BRADY, MCHUGH, *Soc.* **127**, 2425). — Liefert bei der Einw. von 2n-Natronlauge 3-Nitro-α-benzaldoxim zurück.

Die H 373; E I 238 als Carbanilsäurederivat des 3-Nitro-benz-syn-aldoxims bezeichnete Verbindung ist das Derivat des 3-Nitro-β-benzaldoxims (vgl. E II 7, 193).

Carbanilsäurederivat des 4-Nitro-α-benzaldoxims $C_{14}H_{11}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (H 373 und E I 238 auf Grund früherer Literatur als Carbanilsäurederivat des 4-Nitro-benz-anti-aldoxims bezeichnet). *B.* Bei kurzem Behandeln von 4-Nitro-α-benzaldoxim (E II 7, 198) mit Phenylisocyanat in wenig Äther und Kochen des Reaktionsprodukts mit Alkohol (BRADY, MCHUGH, *Soc.* **127**, 2424).

Die H 373 als Carbanilsäurederivat des 4-Nitro-benz-syn-aldoxims bezeichnete Verbindung ist das Derivat des 4-Nitro-β-benzaldoxims (vgl. E II 7, 199).

4-Methyl-acetophenon-oxim-O-carbonsäure-anilid, Carbanilsäurederivat des Methyl-p-tolyl-ketoxims $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Phenylsenföl auf Methyl-p-tolyl-ketoxim in alkoh. Kalilauge (GHEORGHIU, *Bl.* [4] **41**, 51, 53). — F: 112°.

α-Zimtaldoxim-O-carbonsäure-anilid, Carbanilsäurederivat des α-Zimtaldoxims $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. Zur Konfiguration vgl. BRADY, THOMAS, *Soc.* **121**, 2100. — *B.* Beim Aufbewahren von α-Zimtaldoxim (E II 7, 278; im Original als Zimt-anti-aldoxim bezeichnet) mit Phenylisocyanat in absol. Äther (BR., TH., *Soc.* **121**, 2104). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 138° (Zers.). — Liefert beim Erwärmen mit 2n-Natronlauge α-Zimtaldoxim zurück.

β-Zimtaldoxim-O-carbonsäure-anilid, Carbanilsäurederivat des β-Zimtaldoxims $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. Zur Konfiguration vgl. BRADY, THOMAS, *Soc.* **121**, 2100. Existiert in 2 Modifikationen. Das Mol.-Gew. beider Formen wurde kryoskopisch in Naphthalin bestimmt.

a) Gelbe Form. *B.* Aus β-Zimtaldoxim (E II 7, 278; im Original als Zimt-syn-aldoxim bezeichnet) und Phenylisocyanat in Äther (BRADY, THOMAS, *Soc.* **121**, 2105). — F: 76°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und in kaltem Aceton mit gelber Farbe, die beim Erwärmen verschwindet.

b) Farblose Form. *B.* Scheidet sich aus der heißen alkoholischen Lösung der gelben Modifikation beim Abkühlen ab (BRADY, THOMAS, *Soc.* **121**, 2105). — F: 84° (Zers.).

Beide Formen zersetzen sich beim Aufbewahren und beim Erwärmen mit 2n-Natronlauge unter Bildung von Zimtsäurenitril und anderen Produkten.

Carbanilsäurederivat des 2-Nitro-α-zimtaldoxims $C_{16}H_{13}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Bei 2-tägigem Aufbewahren von 2-Nitro-α-zimtaldoxim (E II 7, 281) mit Phenylisocyanat in absol. Äther im Dunkeln (BRADY, THOMAS, *Soc.* **121**, 2109). — Gelbes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 104°. — Zersetzt sich unterhalb 110°. Liefert beim Erwärmen mit 2n-Natronlauge 2-Nitro-α-zimtaldoxim zurück.

Carbanilsäurederivat des 3-Nitro-α-zimtaldoxims $C_{16}H_{13}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BRADY, THOMAS, *Soc.* **121**, 2108). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 140° (Zers.). — Liefert beim Erwärmen mit 2n-Natronlauge 3-Nitro-α-zimtaldoxim zurück.

Carbanilsäurederivat des 4-Nitro-α-zimtaldoxims $C_{16}H_{13}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (BRADY, THOMAS, *Soc.* **121**, 2109). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 133°. — Gibt beim Erwärmen mit 2n-Natronlauge 4-Nitro-α-zimtaldoxim und geringe Mengen 4-Nitro-zimtsäure und Ammoniak.

Carbanilsäurederivat des 4-Nitro-benzophenon-α-oxims[1] $C_{20}H_{15}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:C(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Bei der Einw. von Phenylisocyanat auf 4-Nitro-benzophenon-α-oxim (E II 7, 362) in Äther (BRADY, MEHTA, *Soc.* **125**, 2304). — Krystallines Pulver (aus Chloroform). F: 181° (Zers.). — Liefert beim Erwärmen mit 2n-Natronlauge 4-Nitro-benzophenon-α-oxim zurück.

2-Methoxy-α-benzaldoxim-O-carbonsäure-anilid, Carbanilsäurederivat des 2-Methoxy-α-benzaldoxims, Carbanilsäurederivat des Salicylaldehydmethylätheroxims $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (H 375). *B.* Beim Aufbewahren von 2-Methoxy-α-benzaldoxim (E II 8, 42) mit Phenylisocyanat in Äther (BRADY, MCHUGH, *Soc.* **127**, 2425). — Nadeln (aus Benzol und Petroläther). F: 107° (Zers.). — Liefert beim Erwärmen mit 2n-Natronlauge 2-Methoxy-α-benzaldoxim zurück.

4-Methoxy-α-benzaldoxim-O-carbonsäure-anilid, Carbanilsäurederivat des α-Anisaldoxims $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (H 375 auf Grund früherer Literatur als Carbanilsäurederivat des Anis-anti-aldoxims bezeichnet). *B.* Aus dem Natriumsalz des α-Anisaldoxims (E II 8, 68) und Carbanilsäurechlorid in trockenem Äther (BRADY, MCHUGH, *Soc.* **127**, 2425). Durch kurze Einw. von Phenylisocyanat auf α-Anisaldoxim in Äther und Kochen des entstandenen Gemisches der Carbanilsäurederivate des α-Anisaldoxims und β-Anisaldoxims mit Alkohol (BR., MCH.; vgl. a. RAINSFORD, HAUSER, *J. org. Chem.* **4** [1939], 483). — F: 103°. — Gibt beim Erwärmen mit 2n-Natronlauge α-Anisaldoxim zurück.

3-Brom-4-methoxy-α-benzaldoxim-O-carbonsäure-anilid, Carbanilsäurederivat des 3-Brom-α-anisaldoxims $C_{15}H_{13}O_3N_2Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Neben dem Carbanilsäurederivat des 3-Brom-β-anisaldoxims bei 3-tägigem Aufbewahren von 3-Brom-α-anisaldoxim (E II 8, 74) mit Phenylisocyanat in Äther im Dunkeln (BRADY, MANJUNATH, *Soc.* **125**, 1065). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 92°. — Liefert beim Erwärmen mit 2n-Natronlauge 3-Brom-α-anisaldoxim zurück.

3-Brom-4-methoxy-β-benzaldoxim-O-carbonsäure-anilid, Carbanilsäurederivat des 3-Brom-β-anisaldoxims $C_{15}H_{13}O_3N_2Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Phenylisocyanat auf 3-Brom-β-anisaldoxim (E II 8, 75) in Äther (BRADY, MANJUNATH, *Soc.* **125**, 1065). — Tafeln (aus wäßr. Aceton). F: 104° (Zers.). — Liefert beim Erwärmen mit 2n-Natronlauge 3-Brom-4-methoxy-benzoesäure und Ammoniak.

3-Nitro-4-methoxy-α-benzaldoxim-O-carbonsäure-anilid, Carbanilsäurederivat des 3-Nitro-α-anisaldoxims $C_{15}H_{13}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei 3-tägigem

[1]) Das entsprechende Derivat des β-Oxims (F: 170° [Zers.]) wird nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] von MEISENHEIMER, GAISER (*A.* **539** [1939], 98) beschrieben.

Aufbewahren von 3-Nitro-α-anisaldoxim (E II 8, 77) mit Phenylisocyanat in Äther im Dunkeln (BRADY, MANJUNATH, *Soc.* **125**, 1063). — Prismen (aus Alkohol). F: 128° (Zers.). — Liefert beim Erwärmen mit 2n-Natronlauge 3-Nitro-α-anisaldoxim zurück.

3-Nitro-4-methoxy-β-benzaldoxim-O-carbonsäure-anilid, Carbanilsäurederivat des 3-Nitro-β-anisaldoxims $C_{15}H_{13}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Phenylisocyanat auf 3-Nitro-β-anisaldoxim (E II 8, 77) in Äther (BRADY, MANJUNATH, *Soc.* **125**, 1063). — Tafeln (aus wäßr. Aceton). F: 117° (Zers.). — Liefert bei kurzem Erwärmen mit 2n-Natronlauge 3-Nitro-4-methoxy-benzonitril; nach längerem Kochen wurde außer 3-Nitro-4-methoxy-benzoesäure auch etwas 3-Nitro-α-anisaldoxim isoliert.

Carbanilsäurederivat des Resacetophenon-oxims $C_{15}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:C(CH_3) \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Bei der Einw. von Phenylsenföl auf Resacetophenonoxim (E II 8, 296) in alkoh. Kalilauge (GHEORGHIU, *Bl.* [4] **41**, 51, 53). — F: 126°.

N-Anilinoformyl-hydroxylamin, Anilinoformhydroxamsäure, N'-Oxy-N-phenyl-harnstoff $C_7H_8O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ (H 376). Krystalle (aus Essigester + Petroläther). F: 140° (HURD, *Am. Soc.* **45**, 1481). — Gibt ein grünes Kupfersalz.

Anilinoformhydroxamsäure-methyläther, N'-Methoxy-N-phenyl-harnstoff $C_8H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus O-Methyl-hydroxylamin (E II 1, 275) und Phenylisocyanat in Benzol (JONES, MAJOR, *Am. Soc.* **49**, 1538). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 115°. Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer löslich in Wasser.

O.N-Dimethyl-N-anilinoformyl-hydroxylamin, N-Methoxy-N-methyl-N'-phenyl-harnstoff $C_9H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus O.N-Dimethyl-hydroxylamin (E II 4, 952) und Phenylisocyanat in Benzol (JONES, MAJOR, *Am. Soc.* **49**, 1538). — Krystalle (aus wäßr. Alkohol). F: 61°. Kp_{20}: 164°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin, schwer in Wasser.

Anilinoformhydroxamsäure-äthyläther, N'-Äthoxy-N-phenyl-harnstoff $C_9H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (JONES, MAJOR, *Am. Soc.* **49**, 1538). — Krystalle (aus Benzol). F: 106—108°.

O.N-Diäthyl-N-anilinoformyl-hydroxylamin, N-Äthoxy-N-äthyl-N'-phenyl-harnstoff $C_{11}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_2H_5) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (JONES, MAJOR, *Am. Soc.* **49**, 1538). — Krystalle (aus wäßr. Alkohol). F: 63°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin, schwer löslich in Wasser. — Zersetzt sich in siedender verdünnter Salzsäure zu Anilin, O.N-Diäthyl-hydroxylamin und Kohlendioxyd.

Anilinoformhydroxamsäure-acetat, N'-Acetoxy-N-phenyl-harnstoff $C_9H_{10}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von N'-Oxy-N-phenyl-harnstoff mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (HURD, *Am. Soc.* **45**, 1482). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 121—123°; zersetzt sich von 135° an. 3 cm^3 heißer absoluter Alkohol lösen 0,38 g; löslich in Benzol, Aceton und Essigester, unlöslich in Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff und Äther. Unlöslich in verd. Natronlauge. — $NaC_9H_9O_3N_2 + C_9H_{10}O_3N_2$. *B.* Aus N'-Acetoxy-N-phenyl-harnstoff und Natriummethylat in Methanol + Alkohol (H.). Leicht löslich in sehr verd. Natronlauge, schwer in siedendem Wasser. Beim Ansäuern der Lösungen erhält man N'-Anilinoformyloxy-N-phenyl-harnstoff. Bei längerem Aufbewahren der wäßr. Lösung fällt eine bei 160—161° schmelzende Verbindung aus, die sich in konz. Schwefelsäure unter Umwandlung in N'-Anilinoformyloxy-N-phenyl-harnstoff löst. — Kupfersalz. Grün. — Silbersalz. Wird beim Aufbewahren rasch dunkel.

Anilinoformhydroxamsäure-benzoat, N'-Benzoyloxy-N-phenyl-harnstoff $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N'-Oxy-N-phenyl-harnstoff bei der Einw. von Benzoylchlorid in wenig Natronlauge oder bei 5-stdg. Erwärmen mit überschüssigem Benzoesäureanhydrid auf 50° (HURD, *Am. Soc.* **45**, 1481). — Krystalle (aus Essigester + Ligroin). F: 179° (Zers.). Löslich in Alkohol, Essigester, Aceton und heißem Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther. Unlöslich in verd. Säuren und in kalter Natronlauge; wird beim Erwärmen mit Natronlauge langsam verseift. — Kaliumsalz. Körnig. Wird zwischen 160° und 180° schwarz. Gibt beim Kochen mit Wasser N.N'-Diphenyl-harnstoff.

O.N-Dianilinoformyl-hydroxylamin, N'-Anilinoformyloxy-N-phenyl-harnstoff $C_{14}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 377). *B.* Zur Bildung durch Kochen von N'-Oxy-N-phenyl-harnstoff mit Alkohol vgl. a. HURD, *Am. Soc.* **45**, 1483. Bildung aus dem sauren Natriumsalz des N'-Acetoxy-N-phenyl-harnstoffs s. o. bei diesem.

O.N-Dianilinoformyl-benzhydroxamsäure $C_{21}H_{17}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Benzhydroxamsäure mit Phenylisocyanat ohne Lösungsmittel (HURD, *Am. Soc.* **45**, 1484). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 113—114°; erstarrt bei 125° wieder und zersetzt sich bei 145°. Löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Geht beim Erhitzen und bei der Einw. von Natriummethylat-Lösung in N.N'-Diphenyl-harnstoff über.

ι) Kupplungsprodukte aus Carbanilsäure und Hydrazin usw.

Anilinoformyl-hydrazin, 4-Phenyl-semicarbazid $C_7H_9ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$ (H 378; E I 239). Das Hydrochlorid liefert mit Acetylaceton in wenig Wasser enthaltender alkoholischer Natriumacetat-Lösung 3.5-Dimethyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-anilid und eine bei 255—257° schmelzende, in organischen Lösungsmitteln unlösliche Verbindung (WHEELER, NORTON, *Am. Soc.* **50**, 2488, 2489). 4-Phenyl-semicarbazid gibt beim Aufbewahren mit Benzoin in Pyridin höherschmelzendes und niedrigerschmelzendes Benzoin-phenylsemicarbazon; das Hydrochlorid liefert mit Benzoin in verd. Alkohol je nach den Bedingungen höherschmelzendes Benzoin-phenylsemicarbazon oder Benzil-bis-phenylsemicarbazon (HOPPER, *Soc.* **127**, 1287, 1288). — $C_7H_9ON_3 + HCl$ (H 378). Reinheitsprüfung: E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 496.

N.N-Diäthyl-N'-anilinoformyl-hydrazin, 1.1-Diäthyl-4-phenyl-semicarbazid $C_{11}H_{17}ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus N.N-Diäthyl-hydrazin und Phenylisocyanat in Äther (HURD, SPENCE, *Am. Soc.* **49**, 273; vgl. STOLLÉ, BRANDT, *J. pr.* [2] **129** [1931], 206). — Krystalle (aus Essigester + Petroläther). Monoklin(?) (WALCOTT, *Am. Soc.* **49**, 274). F: 125,5—126° (H., SP.).

N.N'-Diisopropyl-N-anilinoformyl-hydrazin, 1.2-Diisopropyl-4-phenyl-semicarbazid $C_{13}H_{21}ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N[CH(CH_3)_2]\cdot NH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus N.N'-Diisopropyl-hydrazin und 1 Mol Phenylisocyanat (TAIPALE, Ж. **54**, 664; *C.* **1924** I, 902). — Krystalle. F: 82°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

N.N'-Diisobutyl-N-anilinoformyl-hydrazin, 1.2-Diisobutyl-4-phenyl-semicarbazid $C_{15}H_{25}ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (TAIPALE, Ж. **56**, 97; *C.* **1926** I, 871). — Nadeln (aus 80%igem Alkohol). F: 68,5° bis 69°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton. Löslich in verd. Schwefelsäure.

N.N-Diallyl-N'-anilinoformyl-hydrazin, 1.1-Diallyl-4-phenyl-semicarbazid $C_{13}H_{17}ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N(CH_2\cdot CH:CH_2)_2$. *B.* Aus N.N-Diallyl-hydrazin und Phenylisocyanat unter Eiskühlung (DIELS, *B.* **56**, 1936). — Gummiartige Masse. $Kp_{0,5}$: 185°.

Mesityloxyd-phenylsemicarbazon $C_{13}H_{17}ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH:C(CH_3)_2$.

a) Höherschmelzende Form. Das Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch in Chloroform bestimmt (WILSON, MACAULAY, *Soc.* **125**, 842). — *B.* Aus Mesityloxyd, salzsaurem 4-Phenylsemicarbazid und Kaliumacetat in Alkohol (W., M.). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 134° (W., M.), 135° (BORSCHE, THIELE, *B.* **56**, 2132 Anm. 4). Leicht löslich in warmem Alkohol, Benzol und Chloroform (W., M.). — Geht bei 30-stdg. Bestrahlung mit ultraviolettem Licht in warmer alkoholischer Lösung zu etwa 1/3 in die niedrigerschmelzende Form über (W., M.).

b) Niedrigerschmelzende Form. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt. — *B.* s. o. — Krystalle (aus Alkohol). F: 99—101°; zersetzt sich einige Grade oberhalb des Schmelzpunkts (WILSON, MACAULAY, *Soc.* **125**, 842). Leichter löslich als die höherschmelzende Form. — Geht beim Kochen mit Alkohol größtenteils wieder in die höherschmelzende Form über. Bei längerem Aufbewahren der Lösungen in Alkohol oder Benzol entsteht eine bei 240—245° schmelzende Substanz (wahrscheinlich Hydrazodicarbonanilid).

1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3)-phenylsemicarbazon $C_{14}H_{17}ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:C<\begin{matrix}CH:C(CH_3)\\CH_2-CH_2\end{matrix}>CH_2$. Das Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch in Chloroform bestimmt. — *B.* Beim Kochen von 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3)-semicarbazon (E II 7, 56) oder von 1(?)-Semicarbazino-1-methyl-cyclohexanon-(3)-semicarbazon (Syst. Nr. 2079) mit Anilin (MAZUREWITSCH, *Bl.* [4] **35**, 781; Ж. **56**, 47, 48). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 173—174° (Zers.).

1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5)-phenylsemicarbazon $C_{15}H_{19}ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:C<\begin{matrix}CH:C(CH_3)\\CH_2\cdot CH(CH_3)\end{matrix}>CH_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MAZUREWITSCH, *Bl.* [4] **35**, 781; Ж. **56**, 49). — Nadeln (aus Alkohol). F: 191—192° (Zers.).

1-Methyl-3-äthyl-cyclohexen-(6)-on-(5)-phenylsemicarbazon $C_{16}H_{21}ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:C<\begin{matrix}CH=C(CH_3)\\CH_2\cdot CH(C_2H_5)\end{matrix}>CH_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (MAZUREWITSCH, *Bl.* [4] **35**, 782; Ж. **56**, 50, 51). — Krystalle (aus Alkohol). F: 169—170°.

m-Menthen-(6)-on-(5)-phenylsemicarbazon $C_{17}H_{23}ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:C<\begin{matrix}CH=C(CH_3)\\CH_2\cdot CH(C_3H_7)\end{matrix}>CH_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (MAZUREWITSCH, *Bl.* [4] **35**, 783; Ж. **56**, 52). — Krystalle (aus Alkohol). F: 152—153° (Zers.).

dl-Piperiton-phenylsemicarbazon $C_{17}H_{23}ON_3$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=C(CH_3)}{CH(C_3H_7)\cdot CH_2}>CH_2$. *B.* Aus dl-Piperiton-α-semicarbazon oder dl-Piperiton-β-semicarbazon beim Kochen mit Anilin (MORANI, *Ann. Chim. applic.* **14**, 298; *C.* **1925** I, 534; II, 1098). — Krystalle (aus Alkohol). F: 193,5—194°.

dl-Campher-phenylsemicarbazon $C_{17}H_{23}ON_3$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:C}{H_2C}>C_8H_{14}$. *B.* Beim Kochen von dl-Campher-semicarbazon mit Anilin (MORANI, *G.* **58**, 407). — Krystalle (aus Alkohol). F: 171,5—172,5°.

Benzaldehyd-phenylsemicarbazon $C_{14}H_{13}ON_3$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ (H 379; E I 239). F: 175° (SUREDA Y BLANES, *An. Soc. españ.* **16** [1918], 714; STAUDINGER, HAMMET, *Helv.* **4**, 225), 177° (BACKER, MULDER, *R.* **44**, 1117). — Liefert bei der Oxydation mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung 5-Oxy-3.4-diphenyl-1.2.4-triazol (Syst. Nr. 3876) (B., M.). Gibt beim Erhitzen mit Phenylhydrazin Benzaldehyd-phenylhydrazon und 4-Phenyl-semicarbazid (SU. Y BL.).

Acetophenon-phenylsemicarbazon $C_{15}H_{15}ON_3$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H_5$ (H 379; E I 239). *B.* Aus Acetophenonhydrazon und Phenylisocyanat in Äther (STAUDINGER, HAMMET, *Helv.* **4**, 226).

Benzophenon-phenylsemicarbazon $C_{20}H_{17}ON_3$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)_2$ (H 379). *B.* Aus Benzophenonhydrazon und Phenylisocyanat (STAUDINGER, HAMMET, *Helv.* **4**, 226).

Fluorenon-phenylsemicarbazon $C_{20}H_{15}ON_3$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}$. *B.* Aus Fluorenon und 4-Phenyl-semicarbazid in warmem Eisessig (STAUDINGER, HAMMET, *Helv.* **4**, 227). Beim Erwärmen von Fluorenonhydrazon mit Phenylisocyanat in siedendem Äther (ST., H.). — Krystalle (aus Eisessig). F: 222°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol.

Benzil-mono-phenylsemicarbazon $C_{21}H_{17}O_2N_3$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzil und 4-Phenyl-semicarbazid in Alkohol (STAUDINGER, HAMMET, *Helv.* **4**, 228). Beim Kochen von Benzil-monohydrazon mit Phenylisocyanat in Benzol (ST., H., *Helv.* **4**, 227). — F: 167—169°.

Benzil-bis-phenylsemicarbazon $C_{28}H_{24}O_2N_6$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Benzil mit überschüssigem 4-Phenyl-semicarbazid-hydrochlorid in verd. Alkohol (HOPPER, *Soc.* **127**, 1288). Beim Kochen von Benzoin mit 3 Mol 4-Phenyl-semicarbazid-hydrochlorid oder von Benzoin-phenylsemicarbazon mit 2 Mol 4-Phenyl-semicarbazid-hydrochlorid in verd. Alkohol (H.). — Tafeln (aus Eisessig). F: 253° (Zers.). Mäßig löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

2-Methoxy-zimtaldehyd-phenylsemicarbazon $C_{17}H_{17}O_2N_3$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methoxy-zimtaldehyd und salzsaurem 4-Phenyl-semicarbazid in verd. Alkohol (HEILBRON, HUDSON, HUISH, *Soc.* **123**, 2277). Bei kurzem Kochen von 2-Methoxy-zimtaldehyd-semicarbazon mit Anilin (H., H., H.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 175°. — Die mit Sonnenlicht bestrahlte Substanz nimmt im Dunkeln oberflächlich eine orangegelbe Färbung an, die am Licht wieder verschwindet; das Auftreten der Färbung wird durch Erwärmen begünstigt, durch Sauerstoff nicht beeinflußt.

3-Methoxy-zimtaldehyd-phenylsemicarbazon $C_{17}H_{17}O_2N_3$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (HEILBRON, HUDSON, HUISH, *Soc.* **123**, 2278). — Blättchen (aus Alkohol). F: 161°. — Wird durch Sonnenlicht oder ultraviolettes Licht nicht verändert.

4-Methoxy-zimtaldehyd-phenylsemicarbazon $C_{17}H_{17}O_2N_3$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. F: 184° (HEILBRON, HUDSON, HUISH, *Soc.* **123**, 2278). Ist schwach phototrop.

Benzoin-phenylsemicarbazon $C_{21}H_{19}O_2N_3$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$.
a) Höherschmelzende Form. *B.* Bei der Umsetzung von Benzoin mit 1 Mol salzsaurem 4-Phenyl-semicarbazid in verd. Alkohol (HOPPER, *Soc.* **127**, 1287). Neben der niedrigerschmelzenden Form beim Aufbewahren von Benzoin mit 4-Phenyl-semicarbazid in Pyridin (H.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 198° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. o. — Nadeln (aus Alkohol). F: 169° (HOPPER, *Soc.* **127**, 1287). Leicht löslich in Alkohol, mäßig in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser und Petroläther.

N-Anilinoformyl-N′-aminothioformyl-hydrazin, Hydrazin-N-carbonsäureanilid-N′-thiocarbonsäureamid, 6-Phenyl-2-thio-hydrazodicarbonamid $C_8H_{10}ON_4S$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$ (H 383). Gibt beim Kochen mit 2n-Natronlauge unter Abspaltung von Anilin,

Ammoniak und Schwefelwasserstoff 3-Oxo-5-thion-1.2.4-triazolidin, 1.2.4-Triazolidin und geringere Mengen 4-Phenyl-3-oxo-5-thion-1.2.4-triazolidin (ARNDT, MILDE, TSCHENSCHER, *B.* **55**, 345). Liefert bei vorsichtigem Erwärmen mit Acetanhydrid unter Abspaltung von Anilin 3-Acetyl-5-oxo-2-imino-1.3.4-thiodiazolidin und 3.4-Diacetyl-2-oxo-5-imino-1.3.4-thiodiazolidin (GUHA, CHAKRABORTY, *J. indian chem. Soc.* **6**, 101, 108; *C.* **1929** I, 2781). Beim Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid erhält man N.N'-Diphenyl-harnstoff, Acetanilid, eine Verbindung $C_5H_9O_2N_3S$ (vielleicht 1.4-Diacetyl-thiosemicarbazid $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$; Krystalle aus Alkohol; F: 92—93°; unlöslich in Alkalien), eine Verbindung $C_4H_5O_2N_3S$ (Krystalle aus Alkohol; F: 296°; unlöslich in Alkalien) und eine in Alkalien unlösliche Verbindung vom Schmelzpunkt 115° (Krystalle aus Alkohol) (G., CH.).

Hydrazin-N-carbonsäureanilid-N'-thiocarbonsäureiminomethyläther, S-Methyl-4-anilinoformyl-isothiosemicarbazid $C_9H_{12}ON_4S = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln von 6-Phenyl-2-thio-hydrazodicarbonamid mit Dimethylsulfat und Natronlauge (ARNDT, MILDE, TSCHENSCHER, *B.* **55**, 349). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unscharf bei 147° (Zers.). Unlöslich in kalter Natronlauge, leicht löslich in verd. Schwefelsäure; gibt mit Salzsäure und Salpetersäure schwer lösliche Salze. — Liefert beim Kochen mit Natronlauge Methylmercaptan und 4-Phenyl-3-oxo-5-imino-1.2.4-triazolidin (Syst. Nr. 3888).

1.1'-Thiocarbonyl-bis-[4-phenyl-semicarbazid], 1.5-Bis-anilinoformyl-thiocarbohydrazid $C_{15}H_{16}O_2N_6S = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH)_2CS$. *B.* Bei der Umsetzung von Thiocarbohydrazid mit 2 Mol Phenylisocyanat in wäßriger oder besser salzsaurer Lösung bei Zimmertemperatur (GUHA, DE, *J. indian chem. Soc.* **1**, 147; *C.* **1925** I, 2000). — Tafeln (aus Wasser). F: 216—217°.

Hydrazin-N-carbonsäureanilid-N'-dithiocarbonsäuremethylester, Anilinoformyl-dithiocarbazinsäure-methylester, 4-Phenyl-1-dithiocarbomethoxy-semicarbazid $C_9H_{11}ON_3S_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CS_2\cdot CH_3$ (E I 242). F: 197—198° (Zers.) (GUHA, GUHA, *J. indian chem. Soc.* **4**, 171; *C.* **1927** II, 1704). — Beim Kochen mit Acetanhydrid entsteht 3-Acetyl-5-methylmercapto-2-phenylimino-1.3.4-oxdiazolin (Syst. Nr. 4577).

N.N'-Diisobutyl-hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-dianilid, N.N'-Diisobutyl-N.N'-bis-anilinoformyl-hydrazin $C_{22}H_{30}O_2N_4 = \begin{matrix}C_6H_5\cdot NH\cdot CO\\(CH_3)_2CH\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!N\cdot N\!<\!\begin{matrix}CO\cdot NH\cdot C_6H_5\\CH_2\cdot CH(CH_3)_2\end{matrix}$. *B.* Aus N.N'-Diisobutylhydrazin und 2 Mol Phenylisocyanat (TAIPALE, Ж. **56**, 97; *C.* **1926** I, 871). — Nadeln (aus Alkohol + Aceton). F: 219,5°. Leicht löslich in Aceton, sehr schwer in Alkohol und Äther.

syn-Glyoxylsäure-äthylester-phenylsemicarbazon $C_{11}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei mehrstündiger Einw. von Phenylisocyanat auf syn-Glyoxylsäure-äthylester-hydrazon (E II **3**, 390) ohne Lösungsmittel (STAUDINGER, HAMMET, SIEGWART, *Helv.* **4**, 236). — Krystalle (aus Benzol oder Alkohol). F: 128—130°. Sehr schwer löslich in Wasser und Äther.

anti-Glyoxylsäure-äthylester-phenylsemicarbazon $C_{11}H_{13}O_3N_3 = \begin{matrix}C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N\\ \Vert\\ HC\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix}$. *B.* Bei der Umsetzung von anti-Glyoxylsäure-äthylester-hydrazon (E II **3**, 390) mit Phenylisocyanat in Äther unter Kühlung (STAUDINGER, HAMMET, SIEGWART, *Helv.* **4**, 237). Aus Diäthoxyessigsäure-äthylester und 4-Phenyl-semicarbazid in Essigsäure-Lösung (ST., H., S.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 176°. Schwer löslich in Benzol.

[4-Phenyl-semicarbazino]-tartronsäure-diäthylester $C_{14}H_{19}O_6N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Mesoxalsäure-diäthylester auf 4-Phenyl-semicarbazid (STAUDINGER, HAMMET, *Helv.* **4**, 222). — Krystalle (aus Alkohol). F: 126—128°. — Geht beim Kochen mit Phosphorpentoxyd in Benzol in Mesoxalsäure-diäthylester-phenylsemicarbazon über.

Phenylsemicarbazono-malonsäure-diäthylester, Mesoxalsäure-diäthylester-phenylsemicarbazon $C_{14}H_{17}O_5N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Mesoxalsäure-diäthylester-hydrazon mit Phenylisocyanat auf dem Wasserbad (STAUDINGER, HAMMET, *Helv.* **4**, 222). Eine weitere Bildung s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Benzol). F: 117°.

N-Phenyl-N'-thioureido-guanidin, 1-[Phenyl-guanyl]-thiosemicarbazid $C_8H_{11}N_5S = C_6H_5\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von Thiosemicarbazid-hydrochlorid mit Phenylcyanamid in Wasser bis zur Lösung (ARNDT, TSCHENSCHER, *B.* **56**, 1987). — Krystalle (aus Wasser). F: 146—148° (Zers.). Löslich in verd. Essigsäure und in Natronlauge. — Hydrochlorid. Schwer löslich in Wasser.

S-Methyl-1-[phenyl-guanyl]-isothiosemicarbazid $C_9H_{13}N_5S = C_6H_5\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf 1-[Phenyl-guanyl]-thiosemicarbazid in alkal. Lösung (ARNDT, TSCHENSCHER, *B.* **56**, 1988). — Nadeln (aus Benzol); zersetzt sich bei ca. 115° (A., TSCH.). Tafeln (aus Methanol); zersetzt sich bei 158—159° (A., EISTERT, *B.* **60**, 2602). — Geht beim Erhitzen (A., TSCH.; A., EI.) und beim Kochen mit Wasser (A., TSCH.) in 4-Phenyl-3.5-diimino-1.2.4-triazolidin (Syst. Nr. 3888) über.

Azodicarbonsäure-phenylamidin-iminothiomethyläther $C_9H_{11}N_5S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot N: N \cdot C(:NH) \cdot S \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. *B.* Man versetzt eine Lösung von S-Methyl-1-[phenyl-guanyl]-thiosemicarbazid in verd. Essigsäure unter Kühlung mit überschüssiger Kaliumeisen(III)-cyanid-Lösung und Ammoniak (ARNDT, TSCHENSCHER, *B.* **56**, 1988). — Rote Nadeln (aus Benzol), orangefarbene Nadeln (aus Essigester). F: 110° (Zers.) (A., TSCH.; A., EISTERT, *B.* **60**, 2602). Löst sich in verd. Säuren unter Zersetzung (A., TSCH.). — Gibt beim Erhitzen, zuletzt auf 200° unter 14 mm Druck, 3-Amino-[benzo-1.2.4-triazin] (Syst. Nr. 3876) (A., EI.).

Carbanilsäureazid $C_7H_6ON_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N_3$ (H 386; E I 242). Auffassung als $C_6H_5 \cdot N: C(OH) \cdot N_3$: HURD, SPENCE, *Am. Soc.* **49**, 268. — *B.* Beim Erhitzen von Benzoylazid mit einer 6%igen Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure in Benzol auf 100° unter Druck (STOLLÉ, HENKE-STARK, *J. pr.* [2] **124**, 297). — F: 107° (ST., H.-ST.). — Zerfällt bei mehrstündigem Erhitzen mit indifferenten Lösungsmitteln unter Druck im Wasserbad in Phenylisocyanat und Stickstoffwasserstoffsäure (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **52** I, 102).

N-Phenyl-N'-cyan-azidoformamidin, Dicyananilidazid $C_8H_6N_6 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(N_3):N \cdot CN$ bzw. $C_6H_5 \cdot N:C(N_3) \cdot NH \cdot CN$. *B.* Aus Dicyandiazid (E II **3**, 102) und Anilin in Alkohol (HART, *Am. Soc.* **50**, 1928). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 145°. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. Löslich in konzentrierter, unlöslich in verd. Salzsäure. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Natronlauge Anilin, Natriumazid und andere Produkte. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wäßrig-alkoholische Lösung bei 70° entsteht N-Phenyl-N'-cyan-guanidin (S. 217). —$NaC_8H_5N_6$. Nadeln. [BÄRMANN]

c) Schwefel-Analoga der Carbanilsäure und ihrer Derivate, in denen nur die Gruppen CO·SH (bzw. CS·OH) oder CS·SH verändert sind.

α) Kupplungsprodukte aus Monothiocarbanilsäure und organischen Komponenten.

Thiocarbanilsäure-O-äthylester, Phenylthiourethan vom Schmelzpunkt 68—72°, „Xanthogenanilid" $C_9H_{11}ONS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$ (H 386; E I 242). *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung auf Thiocarbanilsäureazid (S. 235) in Gegenwart von Natriumazid unter Eiskühlung (STOLLÉ, HENKE-STARK, *J. pr.* [2] **124**, 272). Beim Kochen einer methylalkoholischen Lösung von Bis-[äthoxy-phenylimino-methyl]-disulfid (S. 248) mit Hydroxylamin (FROMM, *A.* **447**, 289). — F: 69° (FR.), 72° (ST., H.-ST.). Einfluß auf die Autoxydation von α-Furyl-äthylen: MOUREU, DUFRAISSE, JOHNSON, *Bl.* [4] **43**, 589.

Thiocarbanilsäure-S-propylester $C_{10}H_{13}ONS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der folgenden Verbindung (BIRCH, NORRIS, *Soc.* **127**, 904 Anm.). — Nadeln. F: 84°.

Thiocarbanilsäure-S-isopropylester $C_{10}H_{13}ONS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von siedendem Isopropylmercaptan auf Phenylisocyanat (BIRCH, NORRIS, *Soc.* **127**, 904). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 117—118°.

Thiocarbanilsäure-O-butylester $C_{11}H_{15}ONS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$ (E I 243). *B.* Durch Erhitzen von Phenylsenföl mit Butylalkohol (CHATTAWAY, HARDY, WATTS, *Soc.* **125**, 1555). — F: 55°.

Thiocarbanilsäure-S-butylester $C_{11}H_{15}ONS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von siedendem Butylmercaptan auf Phenylisocyanat (BIRCH, NORRIS, *Soc.* **127**, 904 Anm.). — Nadeln. F: 73—74°.

Thiocarbanilsäure-S-isobutylester $C_{11}H_{15}ONS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BIRCH, NORRIS, *Soc.* **127**, 905). — Nadeln. F: 111°.

Thiocarbanilsäureester des rechtsdrehenden Campholcarbinols (Campholalkohols)

$C_{17}H_{25}ONS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot CH_2 \cdot (CH_3)C\begin{cases} C(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_3 \\ CH_2 \text{---} CH_2 \end{cases}$. *B.* Bei längerem Erhitzen von rechtsdrehendem Campholcarbinol (E II **6**, 54) mit Phenylsenföl im Rohr auf 120—130° (RUPE, FEHLMANN, *Helv.* **9**, 84). — Nadeln (aus Benzin oder 80%igem Alkohol). F: 101°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform und in warmem Benzol und Benzin.

Thiocarbanilsäure-O-dl-bornylester, dl-Bornylxanthogenanilid $C_{17}H_{23}ONS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Man setzt dl-Borneol-natrium in Xylol mit Schwefelkohlenstoff um, schüttelt das Reaktionsgemisch mit einer wäßr. Lösung von chloressigsaurem Natrium aus und versetzt die wäßr. Lösung mit Anilin (HOLMBERG, ROSÉN, *Svensk kem. Tidskr.* **36**, 204; *C.* **1925** I, 1183). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 152—153°.

Thiocarbanilsäure-S-p-tolylester $C_{14}H_{13}ONS = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Phenylisocyanat auf p-Tolylmercapto-magnesiumjodid (E II **6**, 393) in Äther (GILMAN, KING, *Am. Soc.* **47**, 1141). — F: 127° (unkorr.). — Gibt beim Kochen mit verd. Kalilauge Anilin und Thio-p-kresol.

Thiocarbanilsäure-S-benzylester $C_{14}H_{13}ONS = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (H 388). *B.* Durch Umsetzung von Benzylmercaptan mit Äthylmagnesiumbromid in Äther und Behandlung des Reaktionsgemischs mit Phenylisocyanat (GILMAN, KING, *Am. Soc.* **47**, 1143; vgl. G., KINNEY, *Am. Soc.* **46**, 496).

Thiocarbanilsäure-S-[β-oxy-äthylester], S-Anilinoformyl-monothioäthylenglykol $C_9H_{11}O_2NS = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von Monothioäthylenglykol mit 1 Mol Phenylisocyanat (BENNETT, WHINCOP, *Soc.* **119**, 1861). — Gelbliche Krystalle (aus Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff). F: 59—60°. Leicht löslich in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Alkohol, unlöslich in Petroläther und Wasser.

O.S-Bis-anilinoformyl-monothioäthylenglykol $C_{16}H_{16}O_3N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Monothioäthylenglykol oder Thiocarbanilsäure-S-[β-oxy-äthylester] mit überschüssigem Phenylisocyanat (BENNETT, *Soc.* **121**, 2146). — Nadeln (aus Alkohol). F: 146°.

Thiocarbanilsäureester des „Camphoyläthylalkohols" $C_{19}H_{27}O_2NS =$

$$C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot (CH_3)C\begin{cases} C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_3 \\ CH_2 \quad\quad\;\; CH_2 \end{cases}$$

B. Bei längerem Erhitzen von Camphoyläthylalkohol (E II 8, 11) mit Phenylsenföl im Rohr auf 130—140° (RUPE, PERRET, *Helv.* **9**, 109). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 154°.

β) Chlorid der Monothiocarbanilsäure.

Thiocarbanilsäurechlorid, Phenylthiocarbamylchlorid $C_7H_6NClS = C_6H_5\cdot NH\cdot CSCl$. *B.* Aus Anilin und Thiophosgen in Äther (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1704). — Pulver. — Zersetzt sich beim Erhitzen sowie beim Behandeln mit Wasser unter Bildung von Phenylsenföl. Beim Erhitzen mit Quecksilber(II)-oxyd entsteht Phenylisocyanat.

γ) Kupplungsprodukte aus Monothiocarbanilsäure und Ammoniak.

Phenylthioharnstoff $C_7H_8N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$ (H 388; E I 244). *B.* Aus Anilin und Rhodanwasserstoffsäure in Äther (CHALLENGER, COLLINS, *Soc.* **125**, 1381). Zur Bildung durch Erhitzen von Anilin mit Ammoniumrhodanid (H 388, 389; E I 244) vgl. DAVIS, UNDERWOOD, *Am. Soc.* **44**, 2602. Beim Erhitzen von Anilin mit Thioharnstoff auf 160—165°, neben N.N'-Diphenyl-thioharnstoff (D., U.). Aus Thiocarbanilsäureazid beim Erwärmen mit konz. Ammoniak (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **51** II, 197). Beim Kochen des Ammoniumsalzes der Phenyldithiocarbamidsäure mit roter Ammoniumsulfid-Lösung (AZZALIN, *G.* **55**, 897).

Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1082,2 kcal/Mol (ROTH, WOLFF in *Landolt-Börnst.* E I, 882). 1 Liter der bei 20° gesättigten wäßrigen Lösung enthält 13,94 Millimol (ROTHMUND, *Ph. Ch.* **33** [1900], 406). Einfluß verschiedener Salze auf die Löslichkeit in Wasser: ROTHM.; FREUNDLICH, ASCHENBRENNER, *Koll.-Z.* **41**, 36; *C.* **1927** I, 1557. Tyndall-Kegel der gesättigten wäßrigen Lösung: TRAUBE, KLEIN, *Koll.-Z.* **29**, 236; *C.* **1922** I, 233. — Wirkung auf das Ausbleichen von Farbstoffen im Licht: MUDROVČIĆ, *Z. wiss. Phot.* **26**, 172; *C.* **1929** I, 22. Verhalten als Vulkanisationsbeschleuniger: NAUNTON, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 380 T; *C.* **1927** I, 368.

Zur thermischen Zersetzung (H 389) vgl. a. DAVIS, UNDERWOOD, *Am. Soc.* **44**, 2602. Gibt beim Erhitzen mit Schwefel im Rohr auf 260° 2-Mercapto-benzthiazol (Syst. Nr. 4278) (ROMANI, *G.* **52** I, 29). Liefert bei der Einw. von Natriumazid und Bleioxyd in siedendem Alkohol 1-Phenyl-5-amino-tetrazol (Syst. Nr. 4110) (STOLLÉ, *B.* **55**, 1294). Phenylthioharnstoff gibt mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in kaltem Aceton N-Phenyl-S-[2.4-dinitro-phenyl]-isothioharnstoff (TAYLOR, DIXON, *Soc.* **125**, 247). Beim Erhitzen mit Pikrylchlorid auf dem Wasserbad erfolgt Explosion; bei der Umsetzung mit Pikrylchlorid in kaltem Aceton oder Eisessig und nachfolgenden Behandlung mit Wasser erhält man Dipikrylsulfid, geringe Mengen N-Phenyl-S-pikryl-isothioharnstoff und andere Produkte (T., D., *Soc.* **125**, 245, 249). Phenylthioharnstoff gibt mit Aceton beim Sättigen mit Chlorwasserstoff S-[α-Oxy-isopropyl]-N-phenyl-isothioharnstoff (T., *Soc.* **121**, 2272). Beim Kochen mit Anilin und Schwefel erhält man 2-Anilino-benzthiazol (Syst. Nr. 4278) (BRUNI, LEVI, *G.* **54**, 407). Liefert beim Erhitzen mit Phenylisocyanat auf 110—120° N.N'-Diphenyl-harnstoff und Phenylsenföl (LAKRA, DAINS, *Am. Soc.* **51**, 2223).

N-Methyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_8H_{10}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_3$ (H 390). Gibt bei der Behandlung mit Brom in Chloroform und nachfolgenden Reduktion mit schwefliger Säure je nach den Bedingungen 2-Methylamino-benzthiazol (Syst. Nr. 4278), 6-Brom-2-methylamino-benzthiazol oder 4.6-Dibrom-2-methylamino-benzthiazol (HUNTER, *Soc.* **1926**, 1393; CHOWDHURY,

H., *R.* 53 [1934], 3). Liefert mit Äthylenbromid beim Erhitzen auf 110° das Hydrobromid des S.S'-Äthylen-bis-[N-methyl-N'-phenyl-isothioharnstoffs] (S. 231), beim Erhitzen auf 140—150° 3-Phenyl-2-methylimino-thiazolidin (Syst. Nr. 4271) (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* 47, 1988).

N.N-Dimethyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_9H_{12}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N(CH_3)_2$ (H 390; E I 244). F: 133° (HUNTER, STYLES, *Soc.* 1927, 1211). — Bei der Einw. von Brom in Chloroform und folgenden Behandlung mit schwefliger Säure erhält man 2-Dimethylamino-benzthiazol (Syst. Nr. 4341) (H., ST.). Wird durch Erhitzen mit überschüssigem Schwefel im Rohr auf 260° in 2-Mercapto-benzthiazol (Syst. Nr. 4278) übergeführt (BRUNI, LEVI, *G.* 54, 404). Liefert beim Kochen mit Anilin und Schwefel 2-Anilino-benzthiazol (Syst. Nr. 4278) (BR., L., *G.* 54, 407).

N-Äthyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_9H_{12}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_2H_5$ (H 390; E I 245). Gibt beim Behandeln mit überschüssiger absoluter Salpetersäure bei ca. —15° N-Nitro-N-äthyl-N'-[2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff (S. 411) (KNIPHORST, *R.* 44, 695, 717).

N-Methyl-N-isopropyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{11}H_{16}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. Nadeln (aus Alkohol + Petroläther). F: 120° (v. BRAUN, JOSTES, WAGNER, *B.* 61, 1428).

N-Butyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{11}H_{16}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Aus Butylamin und Phenylsenföl in Alkohol (HUNTER, *Soc.* 1926, 2955). — Prismen. F: 65°.

N.N-Di-sek.-butyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{15}H_{24}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N[CH(CH_3)\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Aus Di-sek.-butyl-amin und Phenylsenföl in Äther (MAZUREWITSCH, Ж. 61, 1309; *Chem. Abstr.* 24 [1930], 1359). — Krystalle (aus wäßr. Alkohol). F: 112—113°. Löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser.

N-Pentyl-N'-phenyl-thioharnstoff, N-n-Amyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{12}H_{18}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylsenföl und n-Amylamin in Alkohol (HUNTER, *Soc.* 1926, 2956). — Tafeln (aus Alkohol). F: 69—71°.

N.N-Diisoamyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{17}H_{28}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N(C_5H_{11})_2$ (H 391). F: 70—71° (MAZUREWITSCH, Ж. 61, 1312; *Chem. Abstr.* 24 [1930], 1359).

N-Hexyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{13}H_{20}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 103—104° (HUNTER, *Soc.* 1926, 2957).

N-Heptyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{14}H_{22}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot [CH_2]_6\cdot CH_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 70—71° (HUNTER, *Soc.* 1926, 2957).

1-[ω-Phenyl-thioureido]-3-methyl-hexan, N-[γ-Methyl-n-hexyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{14}H_{22}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. F: 42—43° (DEWAEL, WECKERING, *Bl. Soc. chim. Belg.* 33, 497; *C.* 1925 I, 358).

6-[ω-Phenyl-thioureido]-3-methyl-hexan, N-[δ-Methyl-n-hexyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{14}H_{22}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 81° (DEWAEL, WECKERING, *Bl. Soc. chim. Belg.* 33, 503; *C.* 1925 I, 358).

N-Octyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{15}H_{24}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 55° (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* 56, 1993).

N-Allyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{10}H_{12}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ (H 391; E I 245). F: 99° (SCHISCHOKIN, *Z. anorg. Ch.* 181, 138). Schmelzwärme: 6600 cal/Mol (SCH., *Z. anorg. Ch.* 181, 147; *C.* 1929 I, 728, 2957). Schmelzdiagramme binärer Systeme mit verschiedenen organischen Verbindungen: SCH. Wirkung auf das Ausbleichen von Farbstoffen im Licht: MUDROVČIĆ, *Z. wiss. Phot.* 26, 172; *C.* 1929 I, 22. — Verharzung beim Erhitzen auf 170—180°: HERZOG, *Öst. Chemiker-Ztg.* 24, 78; *C.* 1921 IV, 360. Gibt beim Behandeln mit Chlorpikrin in Alkohol eine gelbe, ölige Verbindung $C_{14}H_{17}N_2Cl$ (RÂY, DAS, *Soc.* 121, 328). Liefert beim Erhitzen mit Phenylisocyanat auf 120—130° N.N'-Diphenyl-harnstoff und Allylsenföl (LAKRA, DAINS, *Am. Soc.* 51, 2223).

N-[β-Brom-allyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{10}H_{11}N_2BrS = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CBr:CH_2$. *B.* Aus [β-Brom-allyl]-senföl und Anilin (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* 449, 264). — Krystalle (aus Alkohol). F: 110°.

N-β-Butenyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{11}H_{14}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Butenyl-isothiocyanat (E II 4, 671) und Anilin (v. BRAUN, SCHIRMACHER, *B.* 56, 546). — Nadeln (aus Alkohol). F: 110°.

N-Cyclohexyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{13}H_{18}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_{11}$. *B.* Aus Cyclohexylsenföl und Anilin oder aus Phenylsenföl und Cyclohexylamin (SKITA, ROLFES, *B.* 53, 1247). — Krystalle (aus Alkohol). F: 150—151°.

N-[trans-2-Methyl-cyclohexyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{14}H_{20}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_{10}\cdot CH_3$. Blättchen. F: 145° (SKITA, *B.* 56, 1021).

N-[cis-2-Methyl-cyclohexyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{14}H_{20}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_{10}\cdot CH_3$. Blättchen. F: 114° (SKITA, *B.* **56**, 1021).

N-[trans-3-Methyl-cyclohexyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{14}H_{20}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_{10}\cdot CH_3$ (vgl. H 392). F: 94—95° (SKITA, *B.* **56**, 1017, 1022).

N-[cis-3-Methyl-cyclohexyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{14}H_{20}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_{10}\cdot CH_3$ (vgl. H 392). F: 105—106° (SKITA, *B.* **56**, 1022).

N-[trans-4-Methyl-cyclohexyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{14}H_{20}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_{10}\cdot CH_3$. F: 159° (SKITA, *B.* **56**, 1022).

N-[cis-4-Methyl-cyclohexyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{14}H_{20}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_{10}\cdot CH_3$. F: 149° (SKITA, *B.* **56**, 1022).

2^c-[ω-Phenyl-thioureido]-$1^c.3^t$-dimethyl-cyclohexan $C_{15}H_{22}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_9(CH_3)_2$. F: 123—124° (SKITA, *B.* **56**, 2243; Priv.-Mitt.).

5^c-[ω-Phenyl-thioureido]-$1^c.3^c$-dimethyl-cyclohexan $C_{15}H_{22}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_9(CH_3)_2$. F: 165° (v. BRAUN, ANTON, *B.* **60**, 2444).

5^t-[ω-Phenyl-thioureido]-$1^c.3^c$-dimethyl-cyclohexan $C_{15}H_{22}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_9(CH_3)_2$. F: 181° (v. BRAUN, ANTON, *B.* **60**, 2444). Schwer löslich in Alkohol.

2^c-[ω-Phenyl-thioureido]-$1^c.4^t$-dimethyl-cyclohexan $C_{15}H_{22}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_9(CH_3)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 165° (SKITA, *B.* **56**, 2240).

2^t-[ω-Phenyl-thioureido]-$1^c.4^t$-dimethyl-cyclohexan $C_{15}H_{22}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_9(CH_3)_2$. Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 222° (SKITA, *B.* **56**, 2240).

Phenylthioharnstoff-Derivat des „cis-5-Amino-cis-1.2.4-trimethyl-cyclohexans" (S. 24) $C_{16}H_{24}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_8(CH_3)_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 164° (SKITA, *B.* **53**, 1804).

Phenylthioharnstoff-Derivat des „trans-5-Amino-cis-1.2.4-trimethyl-cyclohexans" (S. 24) $C_{16}H_{24}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_8(CH_3)_3$. Krystalle (aus Alkohol oder Äther). F: 155° (SKITA, *B.* **53**, 1797, 1805).

Phenylthioharnstoff-Derivat des „cis-5-Amino-cis-trans-1.2.4-trimethyl-cyclohexans" (S. 24) $C_{16}H_{24}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_8(CH_3)_3$. Krystalle (aus Aceton und Wasser). F: 110° (SKITA, *B.* **53**, 1806).

N-[dl-Menthyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{17}H_{26}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. Prismen (aus Methanol). F: 151° (READ, COOK, SHANNON, *Soc.* **1926**, 2227).

N-[dl-Neomenthyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{17}H_{26}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. Prismen (aus Methanol). F: 169—170° (READ, COOK, SHANNON, *Soc.* **1926**, 2230).

N-[d-Isomenthyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{17}H_{26}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. Nadeln (aus Petroläther + Alkohol). F: 114,5—115,5° (READ, ROBERTSON, *Soc.* **1926**, 2222). $[\alpha]_D^{15}$: +46,7° (Chloroform; c = 1,3).

N-[d-Neoisomenthyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{17}H_{26}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 99° (READ, ROBERTSON, *Soc.* **1927**, 2173). $[\alpha]_D^{15}$: —6,7° (Chloroform; c = 3).

1.1.2-Trimethyl-5-[β-(ω-phenyl-thioureido)-äthyl]-cyclopentan, N-[Dihydro-α-camphyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{17}H_{26}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HC\lt\begin{matrix}C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_3\\ CH_2 — CH_2\end{matrix}$. *B.* Aus Dihydro-α-camphylamin (S. 32) und Phenylsenföl (v. BRAUN, KRÖPER, REINHARDT, *B.* **62**, 1306). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 116°.

N.N'-Diphenyl-thioharnstoff, Thiocarbanilid $C_{13}H_{12}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$ (H 394; E I 245). *B.* Beim Eintragen von 1 Mol Schwefeldichlorid in ein Gemisch aus 4 Mol Anilin und überschüssigem Schwefelkohlenstoff bei ca. 6° (SNEDKER, *J. Soc. chem. Ind.* **44**, 75 T; *C.* **1925** I, 1706). Bei der Einw. von Thiophosgen auf 1—2 Mol Anilin in Pyridin (KORCZYNSKI, *Bl.* [4] **31**, 1184) oder auf 4 Mol Anilin in Wasser (AUTENRIETH, HEFNER, *B.* **58**, 2154). Entsteht ferner aus Anilin beim Kochen mit Thiocarbamidsäure-O-äthylester (E II **3**, 107) und Phosphorpentoxyd in Xylol (ROY, RÂY, *J. indian chem. Soc.* **4**, 342; *C.* **1928** I, 490), beim Erwärmen mit Thiocarbanilsäurechlorid (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1704) und beim Kochen mit Thiocarbanilsäureazid in Alkohol (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **51** II, 198). Beim Erhitzen von N-Phenyl-rhodanin (Syst. Nr. 4298) mit Anilin auf 160—170° (GRÄNACHER, *Helv.* **8**, 162). Entsteht als Hauptprodukt beim Erhitzen von polymerem Methylenanilin (S. 110) mit Schwefel im Rohr auf 180—300° (BRUNI, LEVI, *G.* **54**, 405). Aus Phenylthioharnstoff beim Erhitzen für sich oder mit Anilin auf 160° (DAVIS, UNDERWOOD, *Am. Soc.* **44**, 2602).

Darst. Durch Kochen von Anilin mit ca. 1 Mol Schwefelkohlenstoff (SNEDKER, *J. Soc. chem. Ind.* **44**, 75 T; *C.* **1925** I, 1706; H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 308). Die Bildung aus Anilin und Schwefelkohlenstoff wird beschleunigt durch Zusatz von Frankonit oder aktiver Kohle (Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 381351; *C.* **1924** I, 1445; *Frdl.* **14**, 356) oder von Natronlauge (SN., *J. Soc. chem. Ind.* **44**, 486 T; *C.* **1926** I, 902; HUTIN, *Caoutch. Guttap.* **23**, 13297; *C.* **1926** II, 3040; Silesia Verein chem. Fabr., D.R.P. 485308; *Frdl.* **16**, 447; vgl. dazu UJEDINOW, DROSOW, STEPANOW, *C.* **1929** II, 1656). Man erhält Thiocarbanilid in fast theoretischer Ausbeute beim Erwärmen von 100 Tln. Anilin mit 80 Tln. Schwefelkohlenstoff, 1 Tl. Schwefel und 150 Tln. Wasser unter Rückfluß auf 60° bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoff-Entwicklung (vgl. a. H 394) (AGFA, D.R.P. 387762; *C.* **1924** II, 404; *Frdl.* **14**, 358). Nach NAUNTON (*J. Soc. chem. Ind.* **45**, 376 T; *C.* **1927** I, 368) enthält in Gegenwart von Schwefel dargestelltes Thiocarbanilid stets Schwefel, der sich durch Umkrystallisieren nicht entfernen läßt; reines Thiocarbanilid erhält man nur bei Abwesenheit von Katalysatoren.

Über das Röntgenogramm vgl. MARK, *B.* **57**, 1825. Härte der Krystalle: REIS, ZIMMERMANN, *Ph. Ch.* **102**, 332. F: 149—150° (NAUNTON, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 376 T; *C.* **1927** I, 368), 153—154° (AUTENRIETH, HEFNER, *B.* **58**, 2184). Leicht löslich in Chloroform; Löslichkeit in Olivenöl und Petroleumfraktionen: HANZLIK, IRVINE, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **17**, 349; *C.* **1921** III, 1138. Löslich in flüssigem Schwefelwasserstoff (QUAM, *Am. Soc.* **47**, 105). Beschleunigt die Sedimentation einer wäßr. Kaolin-Suspension (RONA, GYÖRGY, *Bio. Z.* **105**, 136). Stabilisierung übersättigter Thiocarbanilid-Lösungen in Toluidin oder anderen basischen Mitteln durch Zusatz von Harzen: I. G. Farbenind., D.R.P. 494919; *C.* **1931** I, 1169; *Frdl.* **16**, 444. Schmelzdiagramm des binären Systems mit Campher (Eutektikum bei 94,4° und 25,5 Mol-% Thiocarbanilid): JEFREMOW, *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **10** [1916], 38, 39; *Izv. ross. Akad.* [6] **13** [1919], 768; *C.* **1925** I, 2144; II, 524. Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Schwefelwasserstoff: QUAM, WILKINSON, *Am. Soc.* **47**, 990. Wirkung auf das Ausbleichen von Farbstoffen im Licht: MUDROVČIĆ, *Z. wiss. Phot.* **26**, 172; *C.* **1929** I, 22. Wirkung als Vulkanisationsbeschleuniger: ENDRES, *Caoutch. Guttap.* 18, 11090, 11091, 11094; *C.* **1922** II, 268; TWISS, BRAZIER, THOMAS, *J. Soc. chem. Ind.* **41**, 83 T; *C.* **1922** IV, 53; NAUNTON, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 380 T; *C.* **1927** I, 368.

Zum Verhalten bei der Destillation (H 395) vgl. DAVIS, UNDERWOOD, *Am. Soc.* **44**, 2602. Überführung in Harze durch Erhitzen auf ca. 200—205° oder durch Kochen mit Anilin: HERZOG, *Öst. Chemiker-Ztg.* **24**, 77; *C.* **1921** IV, 360. Die Umwandlung in Carbanilid (vgl. H 395) erfolgt mit quantitativer Ausbeute durch Behandlung mit Natriumperoxyd in verd. Natronlauge, zuletzt bei Siedetemperatur; statt Natriumperoxyd kann man auch Permanganat, Kaliumchromat, Kaliumpersulfat, Kaliumhypobromit oder Kaliumhypojodit verwenden (LOH, DEHN, *Am. Soc.* **48**, 2957). Überschüssiges Persulfat erzeugt Phenylsenföl und einen roten Farbstoff (L., D.). Carbanilid bildet sich auch bei der Einw. von 15%iger Natronlauge bei Raumtemperatur (SNEDKER, *J. Soc. chem. Ind.* **44**, 548 T; *C.* **1926** I, 2904). Über Nebenprodukte, die bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung (H 395) entstehen, vgl. a. M. MEYER, *Chem. N.* **124**, 379; *C.* **1922** III, 1336. Zur Reaktion mit Wasserstoffperoxyd (H 395) vgl. CHAKRABARTI, DE, *J. indian chem. Soc.* **5**, 662; *C.* **1929** I, 1695.

Zur Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung vgl. FRANCIS, *Am. Soc.* **48**, 1635. Gibt bei der Nitrierung mit Quecksilber(I)-nitrat-Lösung auf dem Wasserbad N.N'-Bis-[3-nitrophenyl]-thioharnstoff (LOH, DEHN, *Am. Soc.* **48**, 2958; vgl. DYER, JOHNSON, *Am. Soc.* **54** [1932], 778). Beim Behandeln mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure bei 75—85° entsteht N.N'-Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff (LOH, DEHN). Einw. von Natronlauge s. o. Zur Überführung in N.N'-Diphenyl-guanidin durch Erhitzen mit Ammoniak unter Druck in Gegenwart von Metalloxyden (H 395) vgl. Naugatuck Chem. Company, D.R.P. 418100; *Frdl.* **15**, 186; I. G. Farbenind., D.R.P. 481994; *Frdl.* **16**, 2516. Zur Spaltung durch konz. Salzsäure (H 395) vgl. SNEDKER, *J. Soc. chem. Ind.* **45** [1926], 353 T. Zersetzung durch salpetrige Säure in Eisessig: ROSENTHALER, *Bio. Z.* **207**, 301. Liefert beim Erhitzen mit Arsentrioxyd in einem hochsiedenden, indifferenten Lösungsmittel Diphenylcarbodiimid (S. 246) (HERZOG, *Z. ang. Ch.* **33**, 140).

Beim Erhitzen mit Schwefel im Rohr auf 260—265° erhält man 2-Mercapto-benzthiazol (ROMANI, *G.* **52** I, 29, 30; SEBRELL, BOORD, *Am. Soc.* **45**, 2395, 2396) und wenig 2-Anilino-benzthiazol (S., B.). Eine bei 160° schmelzende Verbindung, die NAIK (*Soc.* **119**, 1169) beim Kochen von Thiocarbanilid mit Dischwefeldichlorid in Benzol erhielt, ist wahrscheinlich 2-Anilino-benzthiazol gewesen. Die Verbindung $C_{19}H_{18}N_3Cl$ (F: 248°), die CHAKRAVARTI (*Soc.* **123**, 968) beim Schütteln einer Lösung von Thiocarbanilid in 1 Mol alkoh. Kalilauge mit Dischwefeldichlorid in Petroläther erhielt, war vermutlich N.N'.N''-Triphenyl-guanidin-hydrochlorid (vgl. H 452). Dasselbe gilt wohl für ein Produkt gleicher Zusammensetzung (F: 252°), das nach RÂY, DAS (*Soc.* **121**, 327) beim Kochen von Thiocarbanilid mit Chlorpikrin in Alkohol entsteht.

Thiocarbanilid liefert beim Behandeln mit Propylenbromid 3-Phenyl-5-methyl-thiazolidon-(2)-anil (Syst. Nr. 4271) (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **44**, 2639). Beim Kochen mit 4-Chlor-

1.3-dinitro-benzol in Alkohol erhält man 2.4-Dinitro-diphenylamin und 2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenyldisulfid (TAYLOR, DIXON, *Soc.* **125**, 247). Beim Kochen mit Pikrylchlorid in Alkohol entsteht Dipikrylsulfid neben anderen Produkten (T., D.). Liefert beim Behandeln mit Bleiweiß und Kaliumcyanid in Alkohol (H 396) neben Oxalsäure-nitril-[N.N'-diphenyl-amidin] eine Verbindung $C_{21}H_{16}N_4$ (F: 186—187°) (CALLOW, HOPE, *Soc.* **1929**, 1195 Anm.). Gibt beim Kochen mit Anilin und Schwefel 2-Anilino-benzthiazol (Syst. Nr. 4278) (LEVI, *Atti Congr. naz. Chim. ind.* **1924**, 400; *C.* **1925** I, 2307; BRUNI, L., *G.* **54**, 406); beim Kochen mit o- oder p-Toluidin entstehen nicht Toluidinobenzthiazole, sondern „Dehydro-thio-o-toluidin" bzw. „Dehydro-thio-p-toluidin" (Syst. Nr. 4345) (L.). Liefert bei kurzem Erhitzen mit o-Phenylendiamin in Pyridin N.N'-o-Phenylen-thioharnstoff $C_6H_4<^{NH}_{NH}>CS$ (Syst. Nr. 3567) und Anilin (DE, SIRCAR, *J. indian chem. Soc.* **4**, 533; *C.* **1928** I, 1772). Gibt beim Erhitzen mit Epichlorhydrin in Aceton 3-Phenyl-5-oxy-2-phenylimino-tetrahydro-1.3-thiazin $\begin{matrix} HO\cdot HC\cdot CH_2\cdot N\cdot C_6H_5 \\ H_2C—S—C:N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (Syst. Nr. 4300) (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **44**, 2642).

Pharmakologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 920. — Verwendung als Vulkanisationsbeschleuniger (Vulkacit CA): ANONYMUS, *C.* **1926** I, 2256. — Zur Farbreaktion mit Benzophenonchlorid (H 397) vgl. MAZUREWITSCH, *Bl.* [4] **41**, 1069; Ж. **59**, 586.

$NaC_{13}H_{11}N_2S$. *B.* Beim Behandeln von Thiocarbanilid mit Natriumacetanilid in Schwefelkohlenstoff (SNEDKER, *J. Soc. chem. Ind.* **44**, 548 T; *C.* **1926** I, 2904). Hellgelb. Schmilzt bei 70° zu einer roten Flüssigkeit. Erzeugt auf der Haut Ekzeme. — $2C_{13}H_{12}N_2S + CuBr_2$. Prismen. F: 187° (LOH, DEHN, *Am. Soc.* **48**, 2959). — $2C_{13}H_{12}N_2S + AuCl_3$. Prismen. F: 194° (L., D.). — $2C_{13}H_{12}N_2S + ZnCl_2$. Prismen. F: 172° (L., D.). — $2C_{13}H_{12}N_2S + CdBr_2$. Gelbe Krystalle. F: 140° (L., D.). — $C_{13}H_{12}N_2S + HgCl_2$. Nadeln. F: 85° (L., D.). — $2C_{13}H_{12}N_2S + HgI_2$. Krystalle. F: 183° (L., D.). — $C_{13}H_{12}N_2S + HgI_2$. Gelbe Prismen. F: 139° (L., D.). — $2C_{13}H_{12}N_2S + SnCl_4$. Prismen. F: 260° (L., D.). — $C_{13}H_{12}N_2S + AsBr_3$. Prismen. Schmilzt oberhalb 250° (L., D.). — $C_{13}H_{12}N_2S + AsI_3$. Gelbe Prismen. Schmilzt oberhalb 250° (L., D.).

N-[β-Oxy-äthyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_9H_{12}ON_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ (H 398). Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure Thiazolidon-(2)-anil (Syst. Nr. 4271) (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 1986).

N-[β-Benzoyloxy-äthyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{16}H_{16}O_2N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Benzoyloxy-äthylamin und Phenylsenföl in siedendem Alkohol (FROMM, FANTL, FISCH, *J. pr.* [2] **124**, 166). — Nadeln. F: 108°.

N-Methyl-N-[β-oxy-äthyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{10}H_{14}ON_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Methyl-[β-oxy-äthyl]-amin und Phenylsenföl (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 1984). — F: 95°.

N-Äthyl-N-[β-oxy-äthyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{11}H_{16}ON_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 1984). — F: 152°.

N-[β-Oxy-propyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{10}H_{14}ON_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ (H 398; E I 246). F: 107—108° (LEVENE, WALTI, *J. biol. Chem.* **71**, 463).

N-[γ-Methoxy-butyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{12}H_{18}ON_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH_3$. Krystalle. F: 84° (DE MONTMOLLIN, ZOLLIKER, *Helv.* **12**, 613).

N-[γ-Propyloxy-butyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{14}H_{22}ON_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_3$. Nadeln. F: 67° (DE MONTMOLLIN, ZOLLIKER, *Helv.* **12**, 613).

N-[β-Oxy-isobutyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{11}H_{16}ON_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus β-Oxy-isobutylamin und Phenylsenföl (DERSIN, *B.* **54**, 3160). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 136—137°. Schwer löslich in Chloroform, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, leicht in warmem Alkohol und in Aceton und Essigester. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° 5.5-Dimethyl-thiazolidon-(2)-anil (Syst. Nr. 4271).

[ω-Phenyl-thioureido]-acetaldehyd-diäthylacetal, N-Phenyl-N'-acetalyl-thioharnstoff $C_{13}H_{20}O_2N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$ (H 399). F: 96° (korr.) (BURTLES, PYMAN, ROYLANCE, *Soc.* **127**, 590). — Liefert beim Kochen mit 30%iger Schwefelsäure oder mit 5n-Salzsäure 1-Phenyl-imidazolthion-(2) und geringere Mengen 5-Äthoxy-thiazolidon-(2)-anil (B., P., R., *Soc.* **127**, 583, 590; vgl. WOHL, MARCKWALD, *B.* **22** [1890], 569).

α-[ω-Phenyl-thioureido]-propionaldehyd-diäthylacetal $C_{14}H_{22}O_2N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus α-Amino-propionaldehyd-diäthylacetal und Phenylsenföl (BURTLES, PYMAN, ROYLANCE, *Soc.* **127**, 589). — Nadeln (aus Alkohol). F: 110° (korr.). — Reagiert mit siedender 5n-Salzsäure analog der vorangehenden Verbindung.

N-Phenyl-N′-acetyl-thioharnstoff $C_9H_{10}ON_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 400; E I 246). *Darst.* Man erhitzt N-Phenyl-N-acetyl-thioharnstoff 10 Min. auf 150—160° und weitere 10 Min. auf 170—180° (HUNTER, *Soc.* **1926**, 1395). — F: 170—171°. — Gibt beim Kochen mit Brom in Chloroform das „Hydrotetrabromid" des 2-Acetamino-benzthiazols (Syst. Nr. 4278) (H., *Soc.* **1926**, 1395; vgl. H., *Soc.* **1930**, 127 Anm.).

N-Phenyl-N′-benzoyl-thioharnstoff $C_{14}H_{12}ON_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 401). Reagiert beim Kochen mit Natriumazid und Bleioxyd in Alkohol im Kohlendioxydstrom unter Bildung von 1-Phenyl-5-benzamino-tetrazol (Syst. Nr. 4110) und geringen Mengen 5-Anilino-tetrazol (Syst. Nr. 4110) (STOLLÉ, HENKE-STARK, *J. pr.* [2] **124**, 269, 297).

N-Phenyl-thioharnstoff-N′-carbonsäuremethylester, ω-Phenyl-thioallophansäure-methylester $C_9H_{10}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 402). Beim Erhitzen mit Chloracetylchlorid auf dem Dampfbad entsteht N²-Phenyl-pseudothiohydantoin-carbonsäure-(3)-methylester $\begin{matrix} OC - N \cdot CO_2 \cdot CH_3 \\ H_2C \cdot S \cdot C{:}N \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (Syst. Nr. 4298) (DIXON, KENNEDY, *Soc.* **117**, 77).

N-Phenyl-thioharnstoff-N′-carbonsäureäthylester, ω-Phenyl-thioallophansäure-äthylester $C_{10}H_{12}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 402). Reagiert mit Chloracetylchlorid analog der vorangehenden Verbindung (DIXON, KENNEDY, *Soc.* **117**, 76).

N-Phenyl-thioharnstoff-N′-carbonsäure-o-tolylester, ω-Phenyl-thioallophansäure-o-tolylester $C_{15}H_{14}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (H 403). Reagiert mit Chloracetylchlorid in siedendem Benzol analog den vorangehenden Verbindungen (DIXON, KENNEDY, *Soc.* **117**, 77).

1.5-Diphenyl-monothiobiuret $C_{14}H_{13}ON_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Kaliumhydrosulfid auf S-Methyl-1.5-diphenyl-isothiobiuret (S. 231) (LAKRA, DAINS, *Am. Soc.* **51**, 2224). — F: 161°.

N-Phenyl-N′-cyan-thioharnstoff, Phenylthiocarbamincyanid $C_8H_7N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CN$ (H 403). Zur Bildung des Natriumsalzes aus Natriumcyanamid und Phenylsenföl vgl. FROMM, WENZL, *B.* **55**, 808. — Verfärbt sich bei 90°, schmilzt unscharf bei ca. 105°. — Gibt mit Kupfer-, Silber- oder Quecksilbersalz-Lösungen weiße bzw. grünliche Niederschläge. Bei der Umsetzung mit Äthylenchlorhydrin in alkal. Lösung erhält man je nach den Bedingungen N-Phenyl-N′-cyan-harnstoff, N.N′-Diphenyl-harnstoff oder 1.3.5-Triphenyl-isomelamin als Hauptprodukt (F., W., *B.* **55**, 805, 809). — Natriumsalz $NaC_8H_6N_3S$ (H 403). Blättchen. In der Kälte leicht löslich in Wasser, schwer in organischen Lösungsmitteln.

N-Phenyl-N′-[amino-guanyl]-thioharnstoff, N-Amino-N′-anilinothioformyl-guanidin $C_8H_{11}N_5S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C({:}NH) \cdot NH \cdot NH_2$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Phenylthiuret (Syst. Nr. 4445) mit Hydrazinhydrat in wäßr. Lösung (FROMM, *A.* **426**, 327, 330; vgl. a. ARNDT, *B.* **55**, 17); konnte später nicht wieder erhalten werden (F., Mitarb., *A.* **437**, 112). — Krystalle (aus Wasser). F: 155° (F., *A.* **426**, 330). — Geht beim Kochen mit Alkalien in 3-Imino-5-phenylimino-1.2.4-triazolidin (Syst. Nr. 3888) über (F., *A.* **426**, 331).

N-Phenyl-N′-[benzylidenamino-guanyl]-thioharnstoff $C_{15}H_{15}N_5S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C({:}NH) \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen der vorangehenden Verbindung mit Benzaldehyd in Alkohol (FROMM, *A.* **426**, 330; vgl. dagegen ARNDT, *B.* **55**, 18). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 223° (F.).

Dithioallophansäure-anilid, ω-Phenyl-dithiobiuret $C_8H_9N_3S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ (H 404). Liefert beim Erhitzen mit 2 Mol Hydrazinhydrat in wäßr. Lösung Phenylthioharnstoff und 5-Phenylimino-3-thion-1.2.4-triazolidin (Syst. Nr. 3888) (FROMM, *A.* **426**, 326); beim Kochen mit 3 Mol Hydrazinhydrat in Alkohol entstehen 5-Phenylimino-3-thion-1.2.4-triazolidin und 3-Imino-5-phenylimino-1.2.4-triazolidin (ARNDT, *B.* **55**, 14). Bei Einw. von Äthylenchlorhydrin und Alkalilauge entstehen je nach den Bedingungen wechselnde Mengen N.N′-Diphenyl-harnstoff, N-Phenyl-N′-cyan-harnstoff und 1.3.5-Triphenyl-isomelamin (Syst. Nr. 3889) (F., WENZL, *B.* **55**, 811).

N.N′-Diphenyl-N″-anilinothioformyl-guanidin, N-Phenyl-N′-[diphenyl-guanyl]-thioharnstoff $C_{20}H_{18}N_4S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot N{:}C(NH \cdot C_6H_5)_2$ bzw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C({:}N \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 405). *B.* Beim Behandeln von N.N′-Diphenyl-guanidin mit Anilin und Schwefelkohlenstoff und Erhitzen des Reaktionsprodukts in Benzol (SCOTT, *Ind. eng. Chem.* **15**, 287; *C.* **1924** I, 2109). Zur Bildung durch Umsetzung von N.N′-Diphenyl-guanidin mit Phenylsenföl (H 405) vgl. SILESIA Verein chem. Fabriken, D.R.P. 464319; *C.* **1929** I, 2478; *Frdl.* **16**, 446. — F: 156° bis 157° (Sc.), 163° (Wingfoot Corp., F.P. 835261; *C.* **1939** I, 3974), 172° (SILESIA).

Tetramethylen-bis-[ω-phenyl-thioharnstoff], N.N′-Bis-anilinothioformyl-tetramethylendiamin $C_{18}H_{22}N_4S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Tetramethylendisenföl (E II **4**, 704) und Anilin (v. BRAUN, LEMKE, *B.* **55**, 3552). — F: 169°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

S-Methyl-N-phenyl-isothioharnstoff $C_8H_{10}N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot S \cdot CH_3$ bzw. $C_6H_5 \cdot N:C(NH_2) \cdot S \cdot CH_3$ (H 407; E I 247). Gibt mit Phenylisocyanat S-Methyl-N-phenyl-N'-anilinoformyl-isothioharnstoff (s. u.) (LAKRA, DAINS, *Am. Soc.* **51**, 2224).

S-Methyl-N-phenyl-N'-anilinoformyl-isothioharnstoff, S-Methyl-1.5-diphenyl-isothiobiuret $C_{15}H_{15}ON_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(S \cdot CH_3):N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ bzw. $C_6H_5 \cdot N:C(S \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus S-Methyl-N-phenyl-isothioharnstoff und Phenylisocyanat (LAKRA, DAINS, *Am. Soc.* **51**, 2224). — F: 108°. — Liefert beim Behandeln mit Kaliumhydrosulfid 1.5-Diphenyl-monothiobiuret (S. 230).

N-Phenyl-S-[2.4-dinitro-phenyl]-isothioharnstoff $C_{13}H_{10}O_4N_4S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot S \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ bzw. $C_6H_5 \cdot N:C(NH_2) \cdot S \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei längerer Einw. von Phenylthioharnstoff auf 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in kaltem Aceton (TAYLOR, DIXON, *Soc.* **125**, 247). — Hydrochlorid $C_{13}H_{10}O_4N_4S + HCl$. Krystalle (aus Chloroform). F: 100°. Die Lösung in Wasser trübt sich beim Aufbewahren. Löst sich in Alkalilaugen mit tiefbrauner Farbe. — Pikrat. Gelb. F: 160—161° (Zers.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

N-Phenyl-S-pikryl-isothioharnstoff $C_{13}H_9O_6N_5S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot S \cdot C_6H_2(NO_2)_3$ bzw. $C_6H_5 \cdot N:C(NH_2) \cdot S \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Einw. von Pikrylchlorid auf N-Phenyl-thioharnstoff in kaltem Aceton oder besser in Eisessig (TAYLOR, DIXON, *Soc.* **125**, 249). — Pikrat. Nicht ganz rein erhalten. Höchster beobachteter Schmelzpunkt 82°.

N-Phenyl-S-benzyl-N'-cyan-isothioharnstoff $C_{15}H_{13}N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5):N \cdot CN$ bzw. $C_6H_5 \cdot N:C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CN$ (H 409). Zur Bildung aus der Natriumverbindung des N-Phenyl-N'-cyan-thioharnstoffs und Benzylchlorid vgl. FROMM, WENZL, *B.* **55**, 809. — F: 189—190°. — Gibt beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat in Wasser 3-Imino-5-phenylimino-1.2.4-triazolidin (Syst. Nr. 3888) (F., KAPELLER-ADLER, *A.* **467**, 266).

S.S'-Äthylen-bis-phenylisothioharnstoff $C_{16}H_{18}N_4S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Formen (H 410; E I 248). Liefert beim Erhitzen mit Anilin auf 125° 3-Phenyl-thiazolidon-(2)-anil (Syst. Nr. 4271) (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 1988).

S.S'-Äthylen-bis-[N-methyl-N'-phenyl-isothioharnstoff] $C_{18}H_{22}N_4S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Erhitzen von N-Methyl-N'-phenyl-thioharnstoff mit Äthylenbromid auf 110° (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 1988). — F: 139°. — Hydrobromid. F: 213°.

S.S'-Äthylen-bis-[N-äthyl-N'-phenyl-isothioharnstoff] $C_{20}H_{26}N_4S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:N \cdot C_2H_5) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C(:N \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Formen (E I 248). F: 130° (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 1988). — Hydrobromid (vgl. E I 248). F: 196°. — Perchlorat. F: 160°.

S.S'-Äthylen-bis-[N-butyl-N'-phenyl-isothioharnstoff] $C_{24}H_{34}N_4S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:N \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C(:N \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Erhitzen von N-Butyl-N'-phenyl-thioharnstoff mit Äthylenbromid auf 110° (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 1988). — F: 92°.

S.S'-Trimethylen-bis-[N-methyl-N'-phenyl-isothioharnstoff] $C_{19}H_{24}N_4S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 1988). — F: 120°. — Hydrobromid. F: 195°.

S-[α-Oxy-isopropyl]-N-phenyl-isothioharnstoff, Phenylthiocarbamid-aceton $C_{10}H_{14}ON_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot S \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ bzw. $C_6H_5 \cdot N:C(NH_2) \cdot S \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Mischung aus Phenylthioharnstoff und Aceton (TAYLOR, *Soc.* **121**, 2272). — Pikrat $C_{10}H_{14}ON_2S + C_6H_3O_7N_3$. F: 190—191°. Schwer löslich in Alkohol.

δ) Kupplungsprodukte aus Monothiocarbanilsäure und Hydroxylamin, Hydrazin usw.

O-Methyl-N-anilinothioformyl-hydroxylamin, N'-Methoxy-N-phenyl-thioharnstoff $C_8H_{10}ON_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus O-Methyl-hydroxylamin und Phenylsenföl (TRAUBE, OHLENDORF, ZANDER, *B.* **53**, 1486). — F: 116°.

α.α'-Äthylen-dihydroxylamin-β.β'-bis-thiocarbonsäure-anilid $C_{16}H_{18}O_2N_4S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α.α'-Äthylen-dihydroxylamin (E II 1, 523) und Phenylsenföl in Chloroform (TRAUBE, OHLENDORF, ZANDER, *B.* **53**, 1491). — Krystalle (aus Alkohol). F: 119°. Schwer löslich in heißem Alkohol, kaum in heißem Wasser.

Anilinothioformyl-hydrazin, 4-Phenyl-thiosemicarbazid $C_7H_9N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH_2$ (H 412; E I 248). Gibt mit 2 Mol Benzaldehyd in 10%iger alkoholischer Salzsäure das Hydrochlorid der Verbindung der Formel I (Syst. Nr. 4278) (Busch, *J. pr.* [2] **124**, 311). Liefert bei der Einw. von ω-Brom-acetophenon in siedendem Alkohol die Hydrobromide des 2-Hydrazono-3.4-diphenyl-1.3-thiazolins (Syst. Nr. 4279) und des 2-Phenylimino-5-phenyl-dihydro-1.3.4-thiodiazins (Formel II; Syst. Nr. 4548) (Bose, *J. indian chem. Soc.* **2**, 100; *C.* **1926** I, 1198). Gibt beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge 4-Phenyl-1.1.2.4-tetrabenzoyl-thiosemicarbazid; beim Versetzen mit überschüssigem Benzoylchlorid unter Kühlung und nachfolgenden Kochen mit Chloroform erhält man 4-Phenyl-1.2-dibenzoyl-thiosemicarbazid(?) (S. 233) und 4-Benzoyl-2-phenyl-1.3.4-thiodiazolon-(5)-anil (Syst. Nr. 4548) (Fromm, Trnka, *A.* **442**, 154).

I. $C_6H_5 \cdot N — CH \cdot C_6H_5$
$C_6H_5 \cdot CH:N \cdot N:C — S$

II. $C_6H_5 \cdot HN:C<\begin{matrix} S — CH \\ NH — NH \end{matrix}>C \cdot C_6H_5$

III. HN——C, C<O>, C=N—N

Gibt mit Chlorameisensäureäthylester in siedendem Alkohol (Fromm, Nehring, *B.* **56**, 1372) oder mit Äthylkohlensäure-äthylxanthogensäure-anhydrid (E II **3**, 154) in Alkohol (Guha, Dutta, *J. indian chem. Soc.* **6**, 81; *C.* **1929** I, 2780) 4-Phenyl-thiosemicarbazid-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 233). Reagiert mit Harnstoff beim Erhitzen auf 130—135° unter Bildung von 4-Phenyl-5-oxo-3-thion-1.2.4-triazolidin, 4-Phenyl-5-phenylimino-3-thion-1.2.4-triazolidin, 5-Oxo-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin und 3.5-Endoxy-1.2.4-triazol (Formel III; Syst. Nr. 4671) (Guha, Sen, *J. indian chem. Soc.* **4**, 45; *C.* **1927** II, 432).

1-Isopropyl-4-phenyl-thiosemicarbazid $C_{10}H_{15}N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isopropylhydrazin und Phenylsenföl in Äther (Lochte, Noyes, Bailey, *Am. Soc.* **44**, 2564). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 141,5°. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol, Aceton, Chloroform und Essigester, unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser.

1.2-Diisopropyl-4-phenyl-thiosemicarbazid $C_{13}H_{21}N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot N[CH(CH_3)_2] \cdot NH \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus N.N'-Diisopropyl-hydrazin und Phenylsenföl in Wasser oder Alkohol (Lochte, Bailey, Noyes, *Am. Soc.* **48**, 2602; Taipale, Ж. **54**, 665; *C.* **1924** I, 902). — Krystalle (aus Äther). F: 129,5° (korr.) (L., B., N.), 130° (T.). Löslich in Aceton, Chloroform, Benzol und Äther, schwer löslich in Alkohol, Essigester und Wasser (L., B., N.).

1.2-Diisobutyl-4-phenyl-thiosemicarbazid $C_{15}H_{25}N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot N[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot NH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Taipale, Ж. **56**, 98; *C.* **1926** I, 871). — Nadeln (aus Alkohol). F: 118,5—119°. Löslich in Alkohol, Äther und Aceton, unlöslich in Wasser.

Aceton-phenylthiosemicarbazon $C_{10}H_{13}N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Bei längerem Erhitzen von Aceton-thiosemicarbazon mit Anilin in Toluol auf 120—135° (Baird, Burns, Wilson, *Soc.* **1927**, 2532). Beim Kochen von 4-Phenyl-thiosemicarbazid mit Aceton in Alkohol (Stephen, Wilson, *Soc.* **1926**, 2534; Bose, *J. indian chem. Soc.* **2**, 103; *C.* **1926** I, 1198). — Tafeln (aus wäßr. Aceton oder Alkohol). F: 125° (De, Roy-Choudhury, *J. indian chem. Soc.* **5**, 277; *C.* **1928** II, 1441), 128° (Bo.), 130° (St., W.). Löslich in Alkohol, Äther und Benzol (St., W.). — Bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Alkohol unter Kühlung entsteht 3.4-Diphenyl-2.5-bis-isopropylidenhydrazono-1.3.4-thiodiazolidin

$C_6H_5 \cdot N —— N \cdot C_6H_5$
$(CH_3)_2C:N \cdot N:C \cdot S \cdot C:N \cdot N:C(CH_3)_2$

(Syst. Nr. 4560) (De., R.-Ch.). Liefert mit ω-Brom-acetophenon in siedendem Alkohol das Hydrobromid des 2-Isopropylidenhydrazono-3.4-diphenyl-1.3-thiazolins (Syst. Nr. 4279) (Bo.). Gibt beim Erhitzen mit Chloressigsäureäthylester und Natriumäthylat-Lösung 3-Phenyl-4-oxo-2-isopropylidenhydrazono-thiazolidin (Syst. Nr. 4298) (St., W.).

Benzaldehyd-phenylthiosemicarbazon $C_{14}H_{13}N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ (H 413). F: 189° (Staudinger, Hammet, *Helv.* **4**, 225). — Beim Behandeln mit Wasserstoffperoxyd in Alkohol entsteht Bis-[4.5-diphenyl-1.2.4-triazolyl-(3)]-disulfid (Syst. Nr. 3833) (De, Roy-Choudhury, *J. indian chem. Soc.* **5**, 276; *C.* **1928** II, 1442). Reagiert mit ω-Brom-acetophenon analog der vorangehenden Verbindung (Bose, *J. indian chem. Soc.* **2**, 105; *C.* **1926** I, 1198).

Acetophenon-phenylthiosemicarbazon $C_{15}H_{15}N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Acetophenon mit 4-Phenyl-thiosemicarbazid in Alkohol (Stephen, Wilson, *Soc.* **1928**, 1422). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 195°.

Zimtaldehyd-phenylthiosemicarbazon $C_{16}H_{15}N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ (H 413). Krystalle (aus Pyridin). F: 182—183° (Bose, Chaudhury, *J. indian chem. Soc.* **4**, 86; *C.* **1927** II, 416).

Benzylidenaceton-phenylthiosemicarbazon $C_{17}H_{17}N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Benzylidenaceton mit 4-Phenyl-thiosemicarbazid in Pyridin (BOSE, CHAUDHURY, *J. indian chem. Soc.* **4**, 87; *C.* **1927** II, 416). — Braune Nadeln (aus Eisessig). F: 163—164°. Löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Pyridin, ziemlich schwer löslich in Eisessig.

Anisaldehyd-phenylthiosemicarbazon $C_{15}H_{15}ON_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Anisaldehyd und 4-Phenyl-thiosemicarbazid in siedendem Alkohol (BOSE, *J. indian chem. Soc.* **2**, 104; *C.* **1926** I, 1198). — Nadeln (aus Eisessig). F: 180—181°.

4-Phenyl-1-acetyl-thiosemicarbazid $C_9H_{11}ON_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Phenyl-thiosemicarbazid und Acetanhydrid (BOSE, *J. indian chem. Soc.* **2**, 102; *C.* **1926** I, 1198). — Tafeln (aus Wasser). F: 173°. Löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Pyridin sowie in Alkalien. — Gibt mit ω-Brom-acetophenon in siedendem Alkohol das Hydrobromid des 3.4-Diphenyl-2-acetylhydrazono-1.3-thiazolins.

4-Phenyl-1-benzoyl-thiosemicarbazid $C_{14}H_{13}ON_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 414). Umwandlung in 3.4-Diphenyl-1.2.4-triazolthion-(5) (H 414 als 5-Thion-3.4-diphenyl-1.2.4-triazoldihydrid bezeichnet) erfolgt auch beim Kochen mit verd. Alkalien (FROMM, TRNKA, *A.* **442**, 156).

4-Phenyl-1.2-dibenzoyl-thiosemicarbazid(?) $C_{21}H_{17}O_2N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$(?). *B.* Neben 4-Benzoyl-2-phenyl-1.3.4-thiodiazolon-(5)-anil beim Versetzen von 4-Phenyl-thiosemicarbazid mit überschüssigem Benzoylchlorid unter Kühlung und nachfolgenden Kochen mit Chloroform (FROMM, TRNKA, *A.* **442**, 151, 155). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 195°. Unlöslich in Wasser. — Gibt beim Kochen mit verd. Alkalien 3.4-Diphenyl-1.2.4-triazolthion-(5). Ist gegen Acetylchlorid und Benzoylchlorid auch in der Hitze beständig.

4-Phenyl-1.1.2.4-tetrabenzoyl-thiosemicarbazid $C_{35}H_{25}O_4N_3S = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CS \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N(CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Schütteln von 4-Phenyl-thiosemicarbazid mit Benzoylchlorid und Natronlauge (FROMM, TRNKA, *A.* **442**, 154). — Gelbgrüne Krystalle (aus Alkohol). F: 148°. Sehr beständig. Leicht löslich in Chloroform, fast unlöslich in kaltem Alkohol.

4-Phenyl-1-[3-nitro-cinnamoyl]-thiosemicarbazid $C_{16}H_{14}O_3N_4S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Nitro-zimtsäurehydrazid (F: 139°) mit Phenylsenföl in absol. Alkohol (CURTIUS, BLEICHER, *J. pr.* [2] **107**, 94). — Tafeln (aus Alkohol). F: 147°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Wasser.

4-Phenyl-thiosemicarbazid-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{10}H_{13}O_2N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Phenyl-thiosemicarbazid bei der Umsetzung mit Chlorameisensäureäthylester (FROMM, NEHRING, *B.* **56**, 1372) oder mit Äthylkohlensäure-äthylxanthogensäureanhydrid (E II **3**, 154) (GUHA, DUTTA, *J. indian chem. Soc.* **6**, 81; *C.* **1929** I, 2780) in siedendem Alkohol. — Krystalle (aus Essigsäure oder Alkohol). F: 141° (F., N.), 149—150° (G., D.). — Gibt beim Kochen mit wäßr. Natronlauge 4-Phenyl-5-oxo-3-thion-1.2.4-triazolidin (Syst. Nr. 3888) (F., N.). Beim Kochen mit 1 Mol Benzylchlorid und 1 Mol Alkali entsteht 4-Phenyl-3-benzylmercapto-1.2.4-triazolon-(5) (Syst. Nr. 3891) (F., N.).

1-Phenyl-2-thio-hydrazodicarbonamid, 4-Phenyl-1-aminoformyl-thiosemicarbazid, Phenylsenföl-semicarbazid $C_8H_{10}ON_4S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Umsetzung von Semicarbazidhydrochlorid mit Phenylsenföl und Natriumcarbonat in wäßr. Alkohol (ARNDT, MILDE, TSCHENSCHER, *B.* **55**, 349; A., EISTERT, *B.* **60**, 2600; vgl. ROSENTHALER, *Ar.* **1927**, 113). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmilzt je nach der Art des Erhitzens bei 198° (Zers.) oder bei 203—204° (Zers.) (A., M., TSCH.; R.; vgl. A., EI.). Schwer löslich in Chloroform und Äther, in der Wärme leicht löslich in Methanol, Alkohol und Wasser (R.). Leicht löslich in Natronlauge (A., M., TSCH.). — Liefert beim Erhitzen mit 2n-Natronlauge 4-Phenyl-5-oxo-3-thion-1.2.4-triazolidin und geringe Mengen eines bräunlichen unlöslichen Produkts (A., M., TSCH.). Gibt mit Dimethylsulfat in Natronlauge S-Methyl-4-phenyl-1-aminoformyl-isothiosemicarbazid (S. 234) (A., M., TSCH.). Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat 3.4-Diacetyl-5-oxo-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin und 3-Acetyl-5-oxo-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin (Syst. Nr. 4560) (GUHA, CHAKRABORTY, *J. indian chem. Soc.* **6**, 104; *C.* **1929** I, 2781).

N-Anilinoformyl-N'-anilinothioformyl-hydrazin, 4-Phenyl-1-anilinoformyl-thiosemicarbazid $C_{14}H_{14}ON_4S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 414). F: 208° (GUHA, CHAKRABORTY, *J. indian chem. Soc.* **6**, 109; *C.* **1929** I, 2781). Löslich in Alkalien. — Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid 4-Phenyl-5-phenylimino-3-thion-1.2.4-triazolidin.

1.5-Bis-anilinothioformyl-carbohydrazid, Carbohydrazid-bis-thiocarbonsäure-(1.5)-dianilid $C_{15}H_{16}ON_6S_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH)_2CO$. *B.* Aus Carbohydrazid (E II **3**, 96) und Phenylsenföl in siedendem wäßrigem Alkohol (GUHA, DE, *Soc.* **125**, 1217). — Krystalle (aus Alkohol). F: 208—209°.

1-Phenyl-dithiohydrazodicarbonamid $C_8H_{10}N_4S_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Bei kurzem Kochen von Thiosemicarbazid mit Phenylsenföl in verd. Alkohol (ARNDT, MILDE, TSCHENSCHER, *B.* **55**, 352). — Blättchen (aus Alkohol). F: 180° (A., MI., TSCH.), 169—170° (Zers.) (MAZUREWITSCH, *Bl.* [4] **41**, 647). — Gibt beim Behandeln mit 1%igem Wasserstoffperoxyd in verd. Natronlauge 4-Phenyl-5-imino-3-thion-1.2.4-triazolidin (Syst. Nr. 3888) und wenig 2-Imino-5-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin (Syst. Nr. 4560) (FROMM, JOKL, *M.* **44**, 303); 4-Phenyl-5-imino-3-thion-1.2.4-triazolidin bildet sich auch beim Kochen mit 2n-Natronlauge oder 10%iger Hydrazinhydrat-Lösung, neben 4-Phenyl-3.5-dithion-1.2.4-triazolidin (A., MI., TSCH.; FR., J., *M.* **44**, 300). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die siedende Lösung in Eisessig entsteht 5-Acetimino-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin (FR., J., *M.* **44**, 304). Beim Kochen mit Anilin entstehen 4-Phenyl-5-imino-3-thion-1.2.4-triazolidin, 4-Phenyl-5-phenylimino-3-thion-1.2.4-triazolidin und andere Produkte (MA., *Bl.* [4] **41**, 647; Ж. **59**, 39; **62**, 1157). Reaktionen mit Homologen des Anilins: MA., *Bl.* [4] **41**, 656, 1067, 1070; **47** [1930], 1161, 1170; Ж. **59**, 27, 579; **62**, 1149—1160. — Gibt mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure oder alkoh. Essigsäure eine hellgrüne Färbung (MA., Ж. **62**, 1162). Beim Erhitzen mit Benzophenonchlorid entsteht eine grüne Schmelze, die beim Sieden braun wird und sich in Benzol mit schmutziggrüner Farbe löst (MA., *Bl.* [4] **41**, 1069; Ж. **59**, 586).

Hydrazin-N.N'-bis-thiocarbonsäureanilid, 1.6-Diphenyl-dithiohydrazodicarbonamid $C_{14}H_{14}N_4S_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$ (H 414; E I 249). Löst sich unverändert in kalten Alkalien (FROMM, *A.* **433**, 6); gibt beim Erwärmen mit verd. Natronlauge 4-Phenyl-5-phenylimino-3-thion-1.2.4-triazolidin (Syst. Nr. 3888) (ARNDT, MILDE, *B.* **54**, 2110; F., *A.* **433**, 12) sowie 4-Phenyl-3.5-dithion-1.2.4-triazolidin (F., *A.* **433**, 15). Umwandlung in 2.5-Bis-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin $\begin{matrix} HN\text{---}NH \\ C_6H_5\cdot N:\overset{|}{C}\cdot S\cdot \overset{|}{C}:N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (Syst. Nr. 4560) (vgl. H 414; E I 249) erfolgt auch bei gelindem Erwärmen mit 3%igem Wasserstoffperoxyd und verd. Natronlauge und beim Kochen mit Jod, Eisenchlorid + wenig Salzsäure oder Phenylhydrazin in Alkohol (F., *A.* **433**, 14, 15). Gibt bei gelindem Erwärmen mit 50%iger Schwefelsäure Bis-[4-phenyl-5-anilino-1.2.4-triazolyl-(3)]-disulfid (Syst. Nr. 3891) (F., *A.* **433**, 13). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende Lösung in Eisessig entsteht 5-Phenylimino-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin (F., *A.* **433**, 16). Gibt beim Kochen mit 10%iger Hydrazinhydrat-Lösung oder bei längerem Aufbewahren mit konz. Hydrazinhydrat 4-Phenyl-5-phenylimino-3-thion-1.2.4-triazolidin (F., *A.* **433**, 12); die gleiche Verbindung entsteht neben anderen Produkten beim Kochen mit Anilin (MAZUREWITSCH, *Bl.* [4] **41**, 649; Ж. **59**, 43). Liefert beim Behandeln mit Dimethylsulfat und Natronlauge „Hydrazodicarbonthioanilid-dimethyläther" (S. 235) (A., MI., *B.* **54**, 2110). Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Acetylchlorid 2.5-Bis-phenylimino-1.3.4.-thiodiazolidin (F., *A.* **447**, 308); das Diacetyl- oder Dibenzoylderivat dieser Verbindung (Syst. Nr. 4560) erhält man beim Erhitzen mit überschüssigem Acetanhydrid (GUHA, *Am. Soc.* **45**, 1040; F., *A.* **447**, 308) bzw. Benzoylchlorid (F.). Beim Behandeln mit Benzoylchlorid und wäßr. Natronlauge entstehen 4-Phenyl-1-benzoyl-5-phenylimino-3-thion-1.2.4-triazolidin und 4-Phenyl-1.2-dibenzoyl-5-phenylimino-3-thion-1.2.4-triazolidin (Syst. Nr. 3888) (F., *A.* **447**, 309, 310). Einw. von Anilin und von Phenylhydrazin s. oben. — Gibt beim Erhitzen mit wenig Benzophenonchlorid eine grüne Schmelze, die bei höherer Temperatur schmutziggrün wird (M., Ж. **59**, 586).

1.5-Bis-anilinothioformyl-thiocarbohydrazid $C_{15}H_{16}N_6S_3 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NH)_2CS$. *B.* Beim Kochen von Thiocarbohydrazid (E II 3, 137) mit Phenylsenföl und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (GUHA, DE, *Soc.* **125**, 1217). — Krystalle (aus Alkohol). F: 199°.

Hydrazin-N-thiocarbonsäureanilid-N'-dithiocarbonsäuremethylester, 4-Phenyl-thiosemicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-methylester $C_9H_{11}N_3S_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NH\cdot CS_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Dithiocarbazinsäuremethylester (E II 3, 157) und Phenylsenföl in Alkohol (GUHA, GUHA, *J. indian chem. Soc.* **4**, 163; *C.* **1927** II, 1704). — Krystalle (aus Alkohol). F: 143—144° (Zers.). — Gibt beim Kochen mit Natronlauge 5-Phenylimino-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin (Syst. Nr. 4560). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure erhält man 5-Methylmercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2) (Syst. Nr. 4577). Gibt beim Erwärmen mit Alkohol 5-Methylmercapto-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolin (Syst. Nr. 4577). Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid 3(?)-Acetyl-5-methylmercapto-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolin.

S-Methyl-4-phenyl-1-aminoformyl-isothiosemicarbazid $C_9H_{12}ON_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(S\cdot CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ bzw. $C_6H_5\cdot N:C(S\cdot CH_3)\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Schütteln von 1-Phenyl-2-thio-hydrazodicarbonamid (S. 233) mit Dimethylsulfat und Natronlauge (ARNDT, MILDE, TSCHENSCHER, *B.* **55**, 351). — Wurde nicht rein erhalten. Leicht löslich in Salzsäure. — Wird durch Kaliumferricyanid in ammoniakalischer Lösung zu [Methylmercapto-phenylimino-methan]-azo-formamid (S. 248) dehydriert (A., EISTERT, *B.* **60**, 2601). Beim Kochen mit Salzsäure erhält man 4-Phenyl-5-methylmercapto-1.2.4-triazolon-(3) (Syst. Nr. 3891) (A., M., TSCH.). Liefert beim Kochen mit 2n-Natronlauge 5-Oxo-3-phenylimino-1.2.4-triazolidin (A., M., TSCH.).

N.N'-Bis-[methylmercapto-phenylimino-methyl]-hydrazin, Hydrazodicarbonthioanilid-dimethyläther $C_{16}H_{18}N_4S_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(S\cdot CH_3):N\cdot N:C(S\cdot CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_5$ bzw. $C_6H_5\cdot N:C(S\cdot CH_3)\cdot NH\cdot NH\cdot C(S\cdot CH_3):N\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von Hydrazin-N.N'-bis-thiocarbonsäureanilid (S. 234) mit Dimethylsulfat und 2n-Natronlauge unter Kühlung (ARNDT, MILDE, *B.* **54**, 2110). — Nadeln (aus Essigester). F: 140°. Unlöslich in Alkohol und Äther, löslich in warmem Aceton, Essigester, Benzol und Toluol. Löslich in Säuren. — Geht beim Erwärmen mit Säuren oder Alkalien in 4-Phenyl-5-methylmercapto-3-phenylimino-1.2.4-triazolin über.

Thiocarbanilsäureazid $C_7H_6N_4S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N_3$ (H 414; E I 249). *B.* Durch Einw. von Phenylsenföl auf eine alkoh. Suspension von Natriumazid unter Rühren und Durchleiten eines kräftigen Kohlendioxydstroms (STOLLÉ, HENKE-STARK, *J. pr.* [2] **124**, 271). — Gibt beim Erwärmen mit konz. Ammoniak Phenylthioharnstoff und Ammoniumazid (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **51** II, 197). Bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung in Gegenwart von Natriumazid unter Eiskühlung entstehen 1-Phenyl-tetrazolthion-(5) (Syst. Nr. 4110), Phenylcyanamid und Thiocarbanilsäure-O-äthylester (ST., H.-ST., *J. pr.* [2] **124**, 261, 272). Beim Kochen mit Anilin erhält man N.N'-Diphenyl-harnstoff (O.-M.).

Verbindung $C_7H_6N_2S$ (E I 249). Formulierung als $C_6H_5\cdot NH\cdot C\vdots N:S$ („Anilinsulfonitril"): OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **52** II, 98. — F: 122—123° (O.-M., *G.* **52** II, 101). Kryoskopisches Verhalten in Eisessig: O.-M. — $C_7H_6N_2S + HBr$. — $2C_7H_6N_2S + H_2PtCl_6$.

ε) Dithiocarbanilsäure und ihre Derivate.

Phenyldithiocarbamidsäure, Dithiocarbanilsäure $C_7H_7NS_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CS_2H$ (H 415; E I 250). *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Behandeln eines Gemisches aus Anilin und Schwefelkohlenstoff mit Natrium, mit Natriumäthylat-Lösung oder mit Natriumacetanilid unter Kühlung mit Eis (SNEDKER, *J. Soc. chem. Ind.* **44**, 74 T; *C.* **1925** I, 1706). Das Hydrazinsalz erhält man aus Anilin, Schwefelkohlenstoff und Hydrazin in Alkohol (LOSANITSCH, *Soc.* **119**, 765). — Das Ammoniumsalz gibt beim Kochen mit roter Ammoniumsulfid-Lösung Phenylthioharnstoff (AZZALIN, *G.* **55**, 897). Beim Erhitzen mit Schwefel im Rohr auf 250° erhält man 2-Mercapto-benzthiazol (Syst. Nr. 4278) (Az., *G.* **55**, 896; SEBRELL, BOORD, *Am. Soc.* **45**, 2394, 2395). Beim Kochen des Ammoniumsalzes mit Anilin und Schwefel bildet sich 2-Anilino-benzthiazol (Syst. Nr. 4278) (Az.). Das Ammoniumsalz gibt bei der Umsetzung mit dem Natriumsalz der β-Brom-hydrozimtsäure 4-Oxo-2-thion-3.6-diphenyl-tetrahydro-1.3-thiazin (Syst. Nr. 4298) (ANDREASCH, *M.* **49**, 125). — Bleisalz (vgl. E I 250). Blaßgelbes Pulver. Zersetzt sich rasch (SN.).

Anilinoformyl-anilinothioformyl-sulfid, Thiodicarbomonothiodiphenylamid $C_{14}H_{12}ON_2S_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Äthylxanthogenameisensäureäthylester (E II **3**, 154) und Anilin in Alkohol bei 0° (GUHA, DUTTA, *J. indian chem. Soc.* **6**, 72; *C.* **1929** I, 2780). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 63—64°. Löslich in verd. Alkalien, unlöslich in verd. Säuren. — Zersetzt sich beim Kochen mit konz. Salzsäure unter Bildung von Anilin, Kohlendioxyd und Kohlenoxysulfid. Gibt mit Eisenchlorid ein grünes Eisensalz.

[DELITZSCH]

d) Kupplungsprodukte aus Anilin, Kohlensäure und anderen organischen Verbindungen (N-substituierte Carbanilsäuren und ihre Derivate).

Methyl-phenyl-carbamidsäure-methylester, N-Methyl-carbanilsäure-methylester $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 417). Kp_{760}: 243° (VAN ROMBURGH, *R.* **48**, 923). — Gibt mit Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure je nach den Bedingungen Methyl-[4-nitro-phenyl]-carbamidsäure-methylester, Methyl-[2.4-dinitro-phenyl]-carbamidsäure-methylester oder Methyl-pikryl-carbamidsäure-methylester.

Methyl-phenyl-carbamidsäure-äthylester, N-Methyl-carbanilsäure-äthylester, Methyl-phenyl-urethan $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 417). Kp_{760}: 250° (VAN ROMBURGH, *R.* **48**, 925). D_4^{55}: 1,012; Viscosität bei 55°: 0,0255 g/cmsec (MCBAIN, HARVEY, SMITH, *J. phys. Chem.* **30**, 314). — Reagiert mit Salpetersäure und mit Salpeterschwefelsäure analog der vorangehenden Verbindung (VAN R.).

Methyl-phenyl-carbamidsäure-[β.β.β-trichlor-äthylester], N-Methyl-carbanilsäure-[β.β.β-trichlor-äthylester] $C_{10}H_{10}O_2NCl_3 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CCl_3$. Krystalle (aus Methanol). F: 38° (PFEIFFER, SEYDEL, *H.* **178**, 88). Schmelzdiagramme der binären Systeme mit Antipyrin, 4-Acetamino-antipyrin, Pyramidon und Sarkosinanhydrid: PF., S.

Methyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid, N-Methyl-carbanilsäure-chlorid $C_8H_8ONCl = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot COCl$ (H 417; E I 251). *B.* Aus Methylanilin und Phosgen (vgl. H 417) in Toluol (PRICE, *Soc.* **125**, 116). — F: 87,5° (unkorr.) (P., *Soc.* **125**, 116). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Alkohol bei 70°, 80°, 90° und 100°: P., *Soc.* **125**, 119, 121; der Reaktion mit verschiedenen Alkoholen und Phenolen bei 100°: P., *Soc.* **1926**, 655.

N-Methyl-N-phenyl-harnstoff $C_8H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ (H 418). *B.* In geringer Menge beim Kochen von Methylanilin-hydrochlorid mit Harnstoff in Wasser (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* 45, 1820). Aus Methylanilin und Nitroharnstoff in Wasser (D., B., *Am. Soc.* 51, 1793, 1800). Zur Bildung aus Methylanilin-hydrochlorid und Kaliumcyanat vgl. THATE, *R.* 48, 117. — Schmeckt süß (TH.). F: 82° (TH.), 81,8—82° (D., B., *Am. Soc.* 51, 1800). — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 160—180° unter Bildung von Cyanursäure (D., B., *Am. Soc.* 51, 1800). Bei längerer Einw. von Stickstofftetroxyd N_2O_4 auf festen N-Methyl-N-phenyl-harnstoff bildet sich neben anderen Produkten Methylpikrylnitramin; beim Einleiten von NO_2 in eine alkoh. Lösung unter Wasserkühlung erhält man Methyl-[4-nitro-phenyl]-nitramin; bei zweimonatiger Einw. einer äther. N_2O_4-Lösung bei Zimmertemperatur entstehen N-Methyl-2.4-dinitro-anilin und N-Methyl-2.4.6-trinitro-anilin (RYAN, SWEENEY, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* 17 [1922/24], 158—161). N-Methyl-N-phenyl-harnstoff gibt beim Behandeln mit salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure (D: 1,51; 2 Mol) in Eisessig oder mit reiner Salpetersäure in Tetrachlorkohlenstoff bei Zimmertemperatur Methyl-[4-nitro-phenyl]-nitramin und N-Methyl-2.4-dinitroanilin; bei der Einw. von 3 Mol Salpetersäure entsteht außerdem N-Methyl-2.4.6-trinitroanilin (R., Sw.).

N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-harnstoff $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ (H 418; E I 251). *B.* Beim Leiten von N-Methyl-formanilid-Dampf über fein verteiltes Nickel bei 380—400° (MAILHE, *C. r.* 176, 904). — Entwickelt mit Natriumhypobromit-Lösung keinen Stickstoff (CORDIER, *M.* 47, 338). Liefert bei der Nitrierung mit Salpetersäure N.N'-Dimethyl-N.N'-bis-[4-nitro-phenyl]-harnstoff, mit Salpeterschwefelsäure je nach den Bedingungen N.N'-Dimethyl-N.N'-bis-[2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff oder N.N'-Dimethyl-N.N'-bis-[x-trinitrophenyl]-harnstoff (APARD, *Mém. Poud.* 22 [1926], 180; *C.* 1927 II, 2531). — Verwendung als Weichmachungsmittel (Mollit II): H. GNAMM, Die Lösungsmittel und Weichmachungsmittel, 5. Aufl. [Stuttgart 1946], S. 403; als Stabilisator in der Sprengstoffindustrie (Centralit II): H. KAST, L. METZ, Chemische Untersuchung der Spreng- und Zündstoffe [Braunschweig 1931], S. 165. — Bestimmung in Sprengstoffen durch Bromierung und Rücktitration: TUREK, *Chem. Obzor* 1, 295; *C.* 1927 II, 999; KAST, METZ, Chem. Unters., S. 292.

1-Methyl-1-phenyl-biuret $C_9H_{11}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Neben überwiegenden Mengen N-Methyl-N-phenyl-harnstoff aus Methylanilin-hydrochlorid und Kaliumcyanat in Wasser (THATE, *R.* 48, 117). — Nadeln (aus Wasser). F: 156°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in Wasser.

Methylanilinoformyl-guanidin, N-Methyl-N-phenyl-N'-guanyl-harnstoff $C_9H_{12}ON_4 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. *B.* Neben N-Methyl-N-phenyl-N'-cyan-guanidin (s. u.) bei der Einw. von Natriumnitrit und Essigsäure auf 1-Methyl-1-phenyl-biguanid (S. 237), zuletzt auf dem Wasserbad (PELLIZZARI, *G.* 53, 387, 388). — Krystalle (aus Wasser). F: 175°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser und Chloroform, schwer löslich in Benzol und Äther. Reagiert alkalisch. — Gibt mit Kupfersulfat und Ammoniak einen blauen flockigen Niederschlag. — Nitrat $C_9H_{12}ON_4 + HNO_3$. Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 190°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

N-Methyl-N-cyan-anilin, Methyl-phenyl-cyanamid $C_8H_8N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CN$ (H 419; E I 251). *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Bromcyan auf Methyl-β-butenyl-anilin (v. BRAUN, SCHIRMACHER, *B.* 56, 546) und auf Methylpropargylanilin (v. B., FUSSGÄNGER, KÜHN, *A.* 445, 207). — F: 32° (v. B., SCH.). Kp_{12}: 137° (v. B., F., K.); Kp_{14}: 139—140° (v. B., SCH.). D_4^{55}: 1,040; Viscosität bei 55°: 0,02037 g/cmsec (MCBAIN, HARVEY, SMITH, *J. phys. Chem.* 30, 314). — Gibt beim Erwärmen mit Stickstoffwasserstoffsäure in Benzol unter Druck auf 100° 5-Methylanilino-tetrazol (Syst. Nr. 4176) (STOLLÉ, HENKE-STARK, *J. pr.* [2] 124, 294). — Toxische Wirkung auf Kaninchen: HESSE, zit. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 828.

N-Methyl-N-phenyl-N'-aminoformyl-guanidin, [N-Methyl-N-phenyl-guanyl]-harnstoff $C_9H_{12}ON_4 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei kurzem Kochen von N-Methyl-N-phenyl-N'-cyan-guanidin (s. u.) mit ca. 33%iger Salzsäure (PELLIZZARI, *G.* 53, 389). — Nadeln (aus Wasser). F: 141°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Benzol, schwer in Äther. Reagiert alkalisch. — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 160—170°. Gibt mit Kupfersulfat und Ammoniak eine rosa Fällung.

N-Methyl-N-phenyl-N'-cyan-guanidin $C_9H_{10}N_4 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CN$. *B.* Neben N-Methyl-N-phenyl-N'-guanyl-harnstoff (s. o.) bei der Einw. von Natriumnitrit und Essigsäure auf 1-Methyl-1-phenyl-biguanid (S. 237), zuletzt auf dem Wasserbad (PELLIZZARI, *G.* 53, 387). — Blättchen (aus Wasser), Nadeln (aus Benzol). F: 143°. Leicht löslich in heißem Benzol, ziemlich leicht in Alkohol und Chloroform, schwer in Äther und kaltem Wasser, sehr schwer in Tetrachlorkohlenstoff. Ziemlich leicht löslich in sehr verd. Säuren. — Liefert bei kurzem Kochen mit starker Salzsäure [N-Methyl-N-phenyl-guanyl]-harnstoff (s. o.). — Hydrochlorid. Zersetzt sich bei ca. 165°. Wird durch Wasser hydrolysiert.

N-Methyl-N-phenyl-N'-guanyl-guanidin, 1-Methyl-1-phenyl-biguanid $C_9H_{13}N_5 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ (E I 251). *B.* Aus Methylanilin-hydrochlorid und Dicyandiamid beim Kochen in Wasser (vgl. E I 251) (PELLIZZARI, *G.* **53**, 387). — Liefert bei der Einw. von Natriumnitrit und Essigsäure, zuletzt auf dem Wasserbad, N-Methyl-N-phenyl-N'-cyan-guanidin (S. 236) und N-Methyl-N-phenyl-N'-guanyl-harnstoff (S. 236).

Methyl-phenyl-carbamidsäure-azid, N-Methyl-carbanilsäure-azid $C_8H_8ON_4 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Bei längerem Kochen von Methyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid mit Natriumazid in Alkohol (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **116**, 195). — Flüssigkeit. Nicht rein erhalten. Verpufft bei der Destillation unter 15 mm Druck. — Liefert beim Kochen in Xylol 1-Methyl-indazolon (Syst. Nr. 3567) und 1.5-Dimethyl-1.5-diphenyl-carbohydrazid (Syst. Nr. 2041) (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **116**, 196).

N-Methyl-N-phenyl-thioharnstoff $C_8H_{10}N_2S = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CS\cdot NH_2$ (H 420; E I 251). Zur Einw. von Wasserstoffperoxyd (H 420) vgl. CHAKRABARTI, DE, *J. indian chem. Soc.* **5**, 664; *C.* **1929** I, 1695. Gibt beim Behandeln mit 4 Atomen Brom in Chloroform, zuletzt unter Erwärmen, 2-Imino-3-methyl-2.3-dihydro-benzthiazol-hydrodibromid (Syst. Nr. 4278) (HUNTER, *Soc.* **1926**, 1392; vgl. dazu H., *Soc.* **1930**, 127 Anm.; CHOWDHURY, H., *R.* **53** [1934], 1); überschüssiges Brom ergibt das entsprechende Hydropentabromid (H., *Soc.* **1930**, 139).

N.N'-Dimethyl-N-phenyl-thioharnstoff $C_9H_{12}N_2S = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CS\cdot NH\cdot CH_3$ (H 420; E I 251). Entwickelt bei Einw. von Natriumhypobromit-Lösung Stickstoff (CORDIER, *M.* **47**, 336).

N-Methyl-N.N'-diphenyl-thioharnstoff $C_{14}H_{14}N_2S = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$ (H 420; E I 252). Das kryoskopische Verhalten in Phenol zeigt vollständigen Zerfall in Methylanilin und Phenylsenföl an (FROMM, KAPELLER-ADLER, *A.* **467**, 245, 260).

N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-thioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CS\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$ (H 420; E I 252). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser oder Alkohol: RIVIER, BOREL, *Helv.* **11**, 1221, 1225.

Methyl-phenyl-dithiocarbamidsäure, N-Methyl-dithiocarbanilsäure $C_8H_9NS_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CS_2H$ (H 421). *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Schütteln von Methylanilin mit Schwefelkohlenstoff und 50%iger Natronlauge (SNEDKER, *J. Soc. chem. Ind.* **44**, 76 T; *C.* **1925** I, 1706). Das Zinksalz entsteht beim Verrühren von Schwefelkohlenstoff und Methylanilin mit einer Lösung von Zinkchlorid in 17%igem Ammoniak (I. G. Farbenind., D.R.P. 448632; *C.* **1927** II, 2114; *Frdl.* **15**, 177). — Ammoniumsalz. Tafeln. F: 81° (SN.). Zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunktes unter Bildung von Methylanilin und Ammoniak. — Natriumsalze: $NaC_8H_8NS_2$. Krystalle. Wasser zersetzt zu Methylanilin (SN.). — $NaC_8H_8NS_2 + 4H_2O$. Krystalle. Wird bei 130° wasserfrei (COMPIN, *Bl.* [4] **27**, 468). — Zinksalz. Krystalle (aus Toluol oder Xylol). F: 254° (WHITBY, MATHESON, *Trans. roy. Soc. Canada* [3] **18** III, 113; *C.* **1925** I, 1290). — Cadmiumsalz. Prismen (aus Xylol). F: 295° (Zers.) (WH., M.). — Kobaltsalz $Co(C_8H_8NS_2)_3$. Krystalle (C.). — Nickelsalz. Grüne Prismen. F: ca. 300° (Zers.) (WH., M.).

N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-thiuramdisulfid $C_{16}H_{16}N_2S_4 = [C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CS\cdot S-]_2$ (H 422). *B.* Aus Salzen der Methyl-phenyl-dithiocarbamidsäure durch Umsetzung mit Natriumtrithionat in wäßr. Alkohol (Silesia Verein chem. Fabr., D.R.P. 444014; *C.* **1927** II, 637; *Frdl.* **15**, 189) oder durch Einleiten von Stickoxyd und Luft in sodaalkalische Lösungen (Silesia, D.R.P. 462418; *C.* **1928** II, 1487; *Frdl.* **16**, 463). — F: 197—199°.

Äthyl-phenyl-carbamidsäure-äthylester, N-Äthyl-carbanilsäure-äthylester, Äthyl-phenyl-urethan $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 422). Einfluß von Nitrocellulose auf die Krystallisationsgeschwindigkeit: KING, *Trans. Faraday Soc.* **24**, 460; *C.* **1928** II, 1966. D_4^{55}: 1,013; Viscosität bei 55°: 0,02760 g/cm sec (MCBAIN, HARVEY, SMITH, *J. phys. Chem.* **30**, 314). — Beim Behandeln mit einer Lösung von Stickstofftetroxyd N_2O_4 in Tetrachlorkohlenstoff entsteht Äthyl-[4-nitro-phenyl]-urethan (RYAN, CONNOLLY, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* **17** [1922/24], 126, 128). Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) ergibt je nach den Bedingungen Äthyl-[4-nitro-phenyl]-urethan, Äthyl-[2.4-dinitro-phenyl]-urethan, 4-Nitro-phenylurethan und 2.4-Dinitro-phenylurethan; mit 5 Äquivalenten Salpetersäure (D: 1,42) in heißem Eisessig erhält man hauptsächlich Äthyl-[4-nitro-phenyl]-urethan und wenig Äthyl-[2.4-dinitro-phenyl]-urethan (R., C.).

Äthyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid, N-Äthyl-carbanilsäure-chlorid, Äthylphenylharnstoffchlorid $C_9H_{10}ONCl = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot COCl$ (H 422). *B.* Aus Äthylanilin und Phosgen (vgl. H 422) in Benzol (Fabr. DE LAIRE, D.R.P. 323534; *C.* **1920** IV, 437; *Frdl.* **13**, 240) oder in wäßrig-alkalischer Lösung (British Dyestuffs Corp., D.R.P. 468304; *Frdl.* **16**, 354). — Geschwindigkeit der Reaktion mit absol. Alkohol bei 100°: PRICE, *Soc.* **1926**, 3232.

N-Äthyl-N-phenyl-harnstoff $C_9H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$ (H 422). *B.* In geringer Menge beim Kochen von Äthylanilin-hydrochlorid mit Harnstoff in Wasser (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **45**, 1820). Aus Äthylanilin und Nitroharnstoff in Wasser (D., BL., *Am. Soc.* **51**,

1799; D., *Pr. nation. Acad. USA.* **11** [1925], 70). — Tafeln (aus Petroläther). F: 62,3—62,5° (D., BL., *Am. Soc.* **51**, 1800). — Zersetzt sich zwischen 150° und 180° unter Bildung von Cyanursäure und Äthylanilin (D., BL., *Am. Soc.* **51**, 1800; D.).

N.N'-Diäthyl-N.N'-diphenyl-harnstoff $C_{17}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$ (H 422). Entwickelt mit Natriumhypobromit-Lösung keinen Stickstoff (CORDIER, *M.* **47**, 338). Liefert bei der Nitrierung mit Salpetersäure N.N'-Diäthyl-N.N'-bis-[4-nitro-phenyl]-harnstoff (APARD, *Mém. Poud.* **22** [1926], 180; *C.* **1927** II, 2531), mit Salpeterschwefelsäure bei ca. 60° (AP.) oder mit rauchender Salpetersäure unter Kühlung (GIUA, GUASTALLA, *Atti Accad. Torino* **60**, 75; *C.* **1925** II, 1117) N.N'-Diäthyl-N.N'-bis-[2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff. DESVERGNES (*Rev. Chim. ind.* **37**, 41; *C.* **1929** I, 380) erhielt bei Einw. von Salpeterschwefelsäure bei höchstens 25° und anschließendem Erhitzen auf dem Wasserbad N.N'-Diäthyl-N.N'-bis-[x-trinitro-phenyl]-harnstoff. — Verwendung als Weichmacher (Mollit I): TH. H. DURRANS, Solvents, 6. Aufl. [London 1950], S. 209; H. GNAMM, Die Lösungsmittel und Weichmachungsmittel, 5. Aufl. [Stuttgart 1946], S. 403. Verwendung als Stabilisator in der Sprengstofftechnik (Centralit I): H. KAST, L. METZ, Chemische Untersuchung der Spreng- und Zündstoffe [Braunschweig 1931], S. 165; vgl. a. LÉCORCHÉ, JOVINET, *C. r.* **187**, 1147. — Farbreaktionen mit salpetriger Säure: DESVERGNES, *Ann. chim. anal. appl.* [2] **6**, 102; *C.* **1925** I, 2250; GIUA, GUASTALLA, *Atti Accad. Torino* **60**, 77; *C.* **1925** I, 1117; mit anderen Oxydationsmitteln: D. Bestimmung in rauchlosen Pulvern: KAST, METZ, Chemische Untersuchung der Spreng- und Zündstoffe, S. 290; vgl. a. GIUA, GUASTALLA; ANONYMUS, *Jber. chem.-tech. Reichsanst.* **6** [1927], 133; TUREK, *Chem. Obzor* **1**, 295; *C.* **1927** II, 999.

1-Äthyl-1-phenyl-biuret $C_{10}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Äthylanilin mit Nitrobiuret und Wasser (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **51**, 1804). — Tafeln (aus Alkohol). F: 155,2—155,8°.

N-Äthyl-N-phenyl-N'-cyan-harnstoff, Äthylphenylcarbamincyanid $C_{10}H_{11}ON_3 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CN$. *B.* Bei der Einw. von wäßr. Kalilauge auf ein Gemisch aus 1-Äthyl-1-phenyl-dithiobiuret (s. u.) und Äthylenchlorhydrin in Alkohol (FROMM, WENZL, *B.* **55**, 813). — Blättchen. F: 142°.

N-Äthyl-N-cyan-anilin, Äthyl-phenyl-cyanamid $C_9H_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CN$ (H 423). *B.* Beim Kochen von N-Äthyl-N-phenyl-thioharnstoff (s. u.) mit alkal. Bleioxyd-Lösung (vgl. H 423) (FROMM, Mitarb., *A.* **437**, 119). — Liefert beim Erhitzen mit Stickstoffwasserstoffsäure in Benzol unter Druck auf 100° 5-Äthylanilino-tetrazol (Syst. Nr. 4176) (STOLLÉ, HENKE-STARK, *J. pr.* [2] **124**, 295).

α-Benzaldoxim-O-carbonsäure-äthylanilid, O-Äthylanilinoformyl-α-benzaldoxim $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot O \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz des α-Benzaldoxims beim Kochen mit Äthyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid in Chloroform (BRADY, RIDGE, *Soc.* **123**, 2166). — Prismen (aus Petroläther). F: 74°. — Liefert bei der Hydrolyse mit 2n-Natronlauge auf dem Wasserbad N.N'-Diäthyl-N.N'-diphenyl-harnstoff, Äthylanilin und α-Benzaldoxim.

α-[3-Nitro-benzaldoxim]-O-carbonsäure-äthylanilid, O-Äthylanilinoformyl-α-[3-nitro-benzaldoxim] $C_{16}H_{15}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot O \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BRADY, RIDGE, *Soc.* **123**, 2167). — Gelbe Nadeln (aus Aceton und Wasser). F: 65°. — Verhält sich bei der Hydrolyse mit 2n-Natronlauge analog der vorangehenden Verbindung.

β-[4-Nitro-benzaldoxim]-O-carbonsäure-äthylanilid, O-Äthylanilinoformyl-β-[4-nitro-benzaldoxim] $C_{16}H_{15}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot O \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 4-Nitro-α-benzaldoxims und Äthyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid bei 20-stdg. Kochen in Chloroform oder bei mehrwöchigem Aufbewahren in Äther im Dunkeln (BRADY, RIDGE, *Soc.* **123**, 2167). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 130°. — Liefert bei der Einw. von 2n-Natronlauge auf dem Wasserbad 4-Nitro-benzoesäure und Ammoniak.

Äthyl-phenyl-carbamidsäure-azid, N-Äthyl-carbanilsäure-azid $C_9H_{10}ON_4 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Beim Kochen von Äthyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid mit Natriumazid in Alkohol (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **116**, 197). — Krystalle (aus Alkohol). F: 43°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in heißem Wasser. — Verpufft beim Erhitzen. Liefert beim Kochen in Xylol 1-Äthyl-indazolon und wenig 1.5-Diäthyl-1.5-diphenyl-carbohydrazid (Syst. Nr. 2041).

N-Äthyl-N-phenyl-thioharnstoff $C_9H_{12}N_2S = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CS \cdot NH_2$ (H 424; E I 253). *B.* Beim Erwärmen von 1-Äthyl-1-phenyl-dithiobiuret mit konz. Hydrazinhydrat-Lösung (FROMM, Mitarb., *A.* **437**, 119). — Liefert bei Einw. von Brom in Chloroform und folgendem Erhitzen 2-Imino-3-äthyl-2.3-dihydro-benzthiazol-hydrotribromid (Syst. Nr. 4278) (HUNTER, *Soc.* **1926**, 1394; vgl. dazu H., *Soc.* **1930**, 141).

1-Äthyl-1-phenyl-dithiobiuret $C_{10}H_{13}N_3S_2 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CS \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ (H 424; E I 253). Gibt beim Behandeln mit Äthylenchlorhydrin und wäßrig-alkoholischer Kalilauge N-Äthyl-N-phenyl-N'-cyan-harnstoff (s. o.) (FROMM, WENZL, *B.* **55**, 813). Beim Erwärmen

mit konz. Hydrazinhydrat-Lösung erhält man N-Äthyl-N-phenyl-thioharnstoff und Thiosemicarbazid; mit 10%iger alkoholischer Hydrazinhydrat-Lösung entstehen 3-Amino-5-äthylanilino-1.2.4-triazol (Syst. Nr. 3990), 3-Mercapto-5-äthylanilino-1.2.4-triazol (Syst. Nr. 3990), 3-Mercapto-5-amino-1.2.4-triazol (Syst. Nr. 3888), N-Äthyl-N-phenyl-thioharnstoff und Äthylanilin (F., Mitarb., *A.* **437**, 119).

S.N'-Dimethyl-N-äthyl-N-phenyl-isothioharnstoff $C_{11}H_{16}N_2S = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot C(S\cdot CH_3):N\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von N'-Methyl-N-äthyl-N-phenyl-thioharnstoff mit Dimethylsulfat in Methanol (LECHER, Mitarb., *A.* **445**, 56). — Gelbes Öl. Kp_4: 118—120°.

S.N.N-Trimethyl-N'-äthyl-N'-phenyl-thiuroniumhydroxyd $C_{12}H_{20}ON_2S = (C_6H_5)(C_2H_5)N(OH):C(S\cdot CH_3)\cdot N(CH_3)_2$ oder $C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot C(S\cdot CH_3):N(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht bei mehrtägiger Einw. von Methyljodid auf S.N'-Dimethyl-N-äthyl-N-phenyl-isothioharnstoff im Dunkeln (LECHER, Mitarb., *A.* **445**, 58). — Läßt sich nicht in optisch-aktive Komponenten spalten. — Jodid $C_{12}H_{19}N_2S\cdot I$. Krystalle. — Pikrat $C_{12}H_{19}N_2S\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 87—88° (korr.). — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat $C_{12}H_{19}N_2S\cdot O_3S\cdot C_{10}H_{14}OBr$. Krystalle (aus Aceton) (L.). $[M]_D^{20}$: +272° (Wasser; c = 4).

Äthyl-phenyl-dithiocarbamidsäure, N-Äthyl-dithiocarbanilsäure $C_9H_{11}NS_2 = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CS_2H$ (H 425). *B.* Das Zinksalz bzw. Kupfersalz entsteht beim Verrühren von Äthylanilin mit Schwefelkohlenstoff und Zinkchlorid bzw. Kupfersulfat in Ammoniak bei Raumtemperatur (I. G. Farbenind., D.R.P. 448632; *C.* **1927** II, 2114; *Frdl.* **15**, 176). — Zinksalz. Prismen (aus Toluol + Alkohol). F: 208° (WHITBY, MATHESON, *Trans. roy. Soc. Canada* [3] **18** III, 113; *C.* **1925** I, 1290). Sehr leicht löslich in Toluol. — Cadmiumsalz. Prismen (aus Toluol). F: 281° (WH., M.). — Nickelsalz. Grüne Prismen (aus Toluol). F: 271° (WH., M.).

Propyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid $C_{10}H_{12}ONCl = C_6H_5\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot COCl$. *B.* Beim Einleiten von Phosgen in eine Lösung von Propylanilin in Benzol unter Kühlung (PRICE, *Soc.* **1926**, 3230). — Durchdringend riechende Prismen (aus Petroläther). F: 45,5—46°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Essigester und Aceton, unlöslich in Wasser. — Geschwindigkeit der Reaktion mit absol. Alkohol bei 100°: P., *Soc.* **1926**, 3232.

N-Propyl-N-phenyl-harnstoff $C_{10}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Propylanilin und Nitroharnstoff in Wasser (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **51**, 1799). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 89,4—89,8°. — Zerfällt beim Erhitzen auf 210—215° in Propylanilin und Cyanursäure. — Pikrat $C_{10}H_{14}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 118° bis 118,5°. — Oxalat $2C_{10}H_{14}ON_2 + C_2H_2O_4$. Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 71—72° (Zers.).

1-Propyl-1-phenyl-biuret $C_{11}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Propylanilin beim Erwärmen mit Nitrobiuret und Wasser (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **51**, 1804) oder in geringer Menge bei der Umsetzung mit Nitroharnstoff in Wasser (D., B., *Am. Soc.* **51**, 1800). — Tafeln (aus Alkohol). F: 151—151,5° (D., B., *Am. Soc.* **51**, 1805).

Isopropyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid $C_{10}H_{12}ONCl = C_6H_5\cdot N(COCl)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Phosgen in eine Lösung von Isopropylanilin in Benzol unter Kühlung (PRICE, *Soc.* **1926**, 3231). — Durchdringend riechende Prismen (aus Petroläther). F: 90—90,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Aceton, unlöslich in Wasser. — Geschwindigkeit der Reaktion mit absol. Alkohol bei 100°: P., *Soc.* **1926**, 3232.

Butyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid $C_{11}H_{14}ONCl = C_6H_5\cdot N(COCl)\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (PRICE, *Soc.* **1926**, 3231). — Stechend riechende Flüssigkeit. Kp_{20}: 165—166°. Mischbar mit organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Geschwindigkeit der Reaktion mit absol. Alkohol bei 100°: P.

N-Butyl-N-phenyl-harnstoff $C_{11}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot NH_2)\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Aus Butylanilin und Nitroharnstoff in Wasser (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **51**, 1800). — Nadeln; scheidet sich aus Alkohol, Benzol und Äther zunächst als Öl ab. F: 50,5—51,5°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Äther.

N-Butyl-N-cyan-anilin, Butyl-phenyl-cyanamid $C_{11}H_{14}N_2 = C_6H_5\cdot N(CN)\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen von Butyl-cyclobutylmethyl-anilin (S. 98) mit Bromcyan auf dem Wasserbad (v. BRAUN, FUSSGÄNGER, KÜHN, *A.* **445**, 218). — Kp_{13}: 165° bis 168°.

Isobutyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid $C_{11}H_{14}ONCl = C_6H_5\cdot N(COCl)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Phosgen in eine Lösung von Isobutylanilin in Benzol unter Kühlung (PRICE, *Soc.* **1926**, 3231). — Kp_{19}: 149—151°. — Geschwindigkeit der Reaktion mit absol. Alkohol bei 100°: P.

N-Isobutyl-N-cyan-anilin, Isobutyl-phenyl-cyanamid $C_{11}H_{14}N_2 = C_6H_5\cdot N(CN)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei längerem Erwärmen von Butyl-isobutyl-anilin mit Bromcyan auf dem Wasserbad (v. BRAUN, MURJAHN, *B.* **59**, 1204). — Hellgelbes Öl. Kp_{11}: 163°. — Liefert beim Verseifen mit Salzsäure im Rohr Isobutylanilin.

Isoamyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid $C_{12}H_{16}ONCl = C_6H_5\cdot N(C_5H_{11})\cdot COCl$. *B.* Beim Einleiten von Phosgen in eine Lösung von Isoamylanilin in Benzol unter Kühlung (PRICE, *Soc.* **1926**, 3231). — Flüssigkeit von süßlichem Geruch. Kp_{10}: 153—153,5°. Mischbar mit Alkohol, Äther, Benzol und Aceton, unlöslich in Wasser. — Geschwindigkeit der Reaktion mit absol. Alkohol bei 100°: P.

Isoamyl-phenyl-dithiocarbamidsäure, N-Isoamyl-dithiocarbanilsäure $C_{12}H_{17}NS_2 = C_6H_5\cdot N(C_5H_{11})\cdot CS_2H$. Die im folgenden beschriebenen Salze wurden aus Toluol oder aus Toluol + Alkohol krystallisiert (WHITBY, MATHESON, *Trans. roy. Soc. Canada* [3] **18** III, 113; *C.* **1925** I, 1290). — Zinksalz. F: 247°. — Cadmiumsalz. Gelb. F: 222°. — Nickelsalz. Dunkelgrün. F: 196°.

N-Allyl-N-cyan-anilin, Allyl-phenyl-cyanamid $C_{10}H_{10}N_2 = C_6H_5\cdot N(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CN$. *B.* Bei der Einw. von Bromcyan auf Allylanilin oder auf Allyl-β-butenyl-anilin (S. 97) bei 50° (v. BRAUN, SCHIRMACHER, *B.* **56**, 547). — Öl. Kp_{12}: 153—155°. — Liefert bei längerem Kochen mit wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure Allylanilin.

N-Allyl-N.N'-diphenyl-thioharnstoff $C_{16}H_{16}N_2S = C_6H_5\cdot N(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Allylanilin und Phenylsenföl (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **44**, 2638). — F: 91°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Behandeln mit Acetylchlorid oder beim Erhitzen mit konz. Salzsäure 3-Phenyl-5-methyl-thiazolidon-(2)-anil (Syst. Nr. 4271).

Cyclobutylmethyl-phenyl-cyanamid $C_{12}H_{14}N_2 = C_6H_5\cdot N(CN)\cdot CH_2\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}>CH_2$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen von Methyl-cyclobutylmethyl-anilin (S. 98) mit Bromcyan auf dem Wasserbad (v. BRAUN, FUSSGÄNGER, KÜHN, *A.* **445**, 217). — Flüssigkeit. Kp_{13}: 158—160°.

N-Cyclohexyl-N-phenyl-harnstoff $C_{13}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot N(C_6H_{11})\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Cyclohexylanilin-sesquisulfat ($3C_{12}H_{17}N + 2H_2SO_4$; S. 99) und Kaliumcyanat in Alkohol (FOUQUE, *A. ch.* [9] **15**, 326). — Mikroskopische Nadeln. F: 221°. Löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser.

N-Propargyl-N-cyan-anilin, Propargyl-phenyl-cyanamid $C_{10}H_8N_2 = C_6H_5\cdot N(CH_2\cdot C\vdots CH)\cdot CN$. *B.* Bei der Einw. von Bromcyan auf Propargylanilin in Äther (v. BRAUN, TAUBER, *A.* **458**, 106) oder auf 1-Propargylanilino-octin-(2) (S. 100), zuletzt auf dem Wasserbad (v. B., T., *A.* **458**, 109). — F: 48—49° (aus Äther + Petroläther umgelöst).

N-Propargyl-N.N'-diphenyl-thioharnstoff $C_{16}H_{14}N_2S = C_6H_5\cdot N(CH_2\cdot C\vdots CH)\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. F: 93° (v. BRAUN, TAUBER, *A.* **458**, 106). Schwer löslich in Petroläther.

Diphenylcarbamidsäure-äthylester, Diphenylurethan $C_{15}H_{15}O_2N = (C_6H_5)_2N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 427; E I 253). *B.* Durch Kochen von Diphenylamin mit 1 Mol Chlorameisensäure-äthylester (vgl. H 427) in Solventnaphtha oder Xylol (Chem. Fabrik WEILER-TER MEER, D.R.P. 306316; *C.* **1920** II, 491; *Frdl.* **13**, 239). — Einfluß von Nitrocellulose auf die Krystallisationsgeschwindigkeit: KING, *Trans. Faraday Soc.* **24**, 460; *C.* **1928** II, 1966. — Bei der Nitrierung unter verschiedenen Bedingungen entstanden 4-Nitro-diphenylurethan, 2.4'- und 4.4'-Dinitro-diphenylurethan oder 2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenylurethan (RYAN, DAMELLAN, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* **17** [1922/24], 114, 116).

Diphenylcarbamidsäure-[4-chlor-phenylester] $C_{19}H_{14}O_2NCl = (C_6H_5)_2N\cdot CO_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Kochen von Diphenylcarbamidsäure-chlorid mit 4-Chlor-phenol (KORCZYNSKI, *G.* **53**, 96). — Nadeln (aus Alkohol). F: 97°. Löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, ziemlich leicht löslich in Alkohol.

Diphenylcarbamidsäure-[2.4.6-trichlor-phenylester] $C_{19}H_{12}O_2NCl_3 = (C_6H_5)_2N\cdot CO_2\cdot C_6H_2Cl_3$. F: 143° (KORCZYNSKI, *G.* **53**, 97).

Diphenylcarbamidsäure-[4-brom-phenylester] $C_{19}H_{14}O_2NBr = (C_6H_5)_2N\cdot CO_2\cdot C_6H_4Br$. Nadeln. F: 99° (KORCZYNSKI, *G.* **53**, 96).

Diphenylcarbamidsäure-[4-jod-phenylester] $C_{19}H_{14}O_2NI = (C_6H_5)_2N\cdot CO_2\cdot C_6H_4I$. F: 126° bis 127° (KORCZYNSKI, *G.* **53**, 96).

Diphenylcarbamidsäure-[2-nitro-phenylester] $C_{19}H_{14}O_4N_2 = (C_6H_5)_2N\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (H 428). Krystalle (aus Alkohol). F: 108—109° (KORCZYNSKI, *G.* **53**, 97).

Diphenylcarbamidsäure-[4-nitro-phenylester] $C_{19}H_{14}O_4N_2 = (C_6H_5)_2N\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (H 428). Nadeln (aus Alkohol). F: 112° (KORCZYNSKI, *G.* **53**, 97).

Diphenylcarbamidsäure-[4-chlor-2-nitro-phenylester] $C_{19}H_{13}O_4N_2Cl = (C_6H_5)_2N\cdot CO_2\cdot C_6H_3Cl\cdot NO_2$. F: 124—125° (KORCZYNSKI, *G.* **53**, 94, 97). Ziemlich schwer löslich. — Wird bei Einw. von diffusem Licht grünlich, von direktem Sonnenlicht schwarz.

Diphenylcarbamidsäure-[2.6-dichlor-4-nitro-phenylester] $C_{19}H_{12}O_4N_2Cl_2 = (C_6H_5)_2N\cdot CO_2\cdot C_6H_2Cl_2\cdot NO_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 132° (KORCZYNSKI, *G.* **53**, 97).

Diphenylcarbamidsäure-[4-brom-2-nitro-phenylester] $C_{19}H_{13}O_4N_2Br = (C_6H_5)_2N \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Br \cdot NO_2$. Nadeln. F: 129—130° (KORCZYNSKI, *G.* 58, 98). — Wird im diffusen Licht dunkelviolett. Einw. von direktem Sonnenlicht auf eine Lösung in Benzol: K., *G.* 58, 99.

Diphenylcarbamidsäure-[4-chlor-6-brom-2-nitro-phenylester] $C_{19}H_{12}O_4N_2ClBr = (C_6H_5)_2N \cdot CO_2 \cdot C_6H_2ClBr \cdot NO_2$. F: 140° (KORCZYNSKI, *G.* 58, 97). — Färbt sich am Licht.

Diphenylcarbamidsäure-[4.6-dibrom-2-nitro-phenylester] $C_{19}H_{12}O_4N_2Br_2 = (C_6H_5)_2N \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NO_2$. F: 139° (KORCZYNSKI, *G.* 58, 98). — Färbt sich am Licht.

Diphenylcarbamidsäure-[4.6-dijod-2-nitro-phenylester] $C_{19}H_{12}O_4N_2I_2 = (C_6H_5)_2N \cdot CO_2 \cdot C_6H_2I_2 \cdot NO_2$. Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 174—175° (KORCZYNSKI, *G.* 58, 98). Schwer löslich in Alkohol. — Wird in diffusem Licht grünlich, in direktem Sonnenlicht schwarz; die Lösung in Benzol wird bei Belichtung violettrot.

Diphenylcarbamidsäure-tetralyl-(6)-ester $C_{23}H_{21}O_2N = (C_6H_5)_2N \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{11}$. *B.* Aus Tetralol-(6) (E II 6, 536) und Diphenylcarbamidsäure-chlorid in Pyridin (THOMS, KROSS, *Ar.* **1927**, 341). — Hellgraue Krystalle (aus Alkohol). F: 114°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Ligroin, unlöslich in Wasser.

Diphenylcarbamidsäure-[7-oxy-naphthyl-(2)-ester], Mono-diphenylcarbamidsäureester des 2.7-Dioxy-naphthalins $C_{23}H_{17}O_3N = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Neben geringen Mengen des entsprechenden Bis-diphenylcarbamidsäureesters(?) (F: 176°) beim Kochen von 2.7-Dioxy-naphthalin mit 1 Mol Diphenylcarbamidsäure-chlorid und wäßr. Kalilauge (LESSER, KRANEPUHL, GAD, *B.* 58, 2123). — Krystalle (aus p-Dichlor-benzol). F: 261° (korr.). Schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform.

Diphenylcarbamidsäure-[7-benzoyloxy-naphthyl-(2)-ester] $C_{30}H_{21}O_4N = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Benzoylierung der vorangehenden Verbindung (LESSER, KRANEPUHL, GAD, *B.* 58, 2123). Aus 2-Oxy-7-benzoyloxy-naphthalin und Diphenylcarbamidsäurechlorid in Pyridin (L., K., G.). — Prismen (aus Xylol). F: 179° (korr.).

Diphenylcarbamidsäureester der Oleanolsäure $C_{43}H_{57}O_4N = (C_6H_5)_2N \cdot CO_2 \cdot C_{29}H_{46} \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Oleanolsäure (E II 10, 198) mit Diphenylcarbamidsäure-chlorid in Pyridin auf dem Wasserbad (HERZOG, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **15** [1905], 121; *C.* **1905** II, 533; DODGE, *Am. Soc.* **40** [1918], 1918; VAN DER HAAR, *R.* **46**, 784, 796). — Nadeln (aus Ligroin). F: 137—138° (HE.; V. D. H.).

Diphenylcarbamidsäure-chlorid, „Diphenylharnstoffchlorid" $C_{13}H_{10}ONCl = (C_6H_5)_2N \cdot COCl$ (H 428; E I 255). Gibt mit Natriumazid in siedendem Alkohol Diphenylcarbamidsäure-azid und wenig 1.1.5.5-Tetraphenyl-carbohydrazid (Syst. Nr. 2041) (STOLLÉ, *B.* **57**, 1064).

N.N-Diphenyl-harnstoff $C_{13}H_{12}ON_2 = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot NH_2$ (H 429; E I 255). *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von Diphenylamin mit Harnstoff auf 180° (DAVIS, UNDERWOOD, *Am. Soc.* **44**, 2601). Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von Diphenylcarbamidsäure-chlorid in heißem Alkohol (vgl. H 429) (RYAN, O'TOOLE, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* **17** [1922/24], 148, 149). — Kathodenstrahlen-Luminescenz: MARSH, *Soc.* **1927**, 126. — Entwickelt mit Natriumhypobromit-Lösung keinen Stickstoff (CORDIER, *M.* **47**, 338). Liefert mit nitrosen Gasen oder N_2O_4 in Eisessig N.N-Bis-[4-nitro-phenyl]-carbamidsäure-nitrosamid (R., O'T.).

Triphenylharnstoff $C_{19}H_{16}ON_2 = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 429; E I 255). Gibt bei mehrtägiger Einw. von Stickoxyden oder reinem N_2O_4 in Eisessig bei Raumtemperatur x-Trinitrotriphenylharnstoff (s. u.); bei zweimonatiger Einw. von überschüssiger Salpetersäure (D: 1,5) bei Raumtemperatur in Eisessig wurden x-Dinitro- und x-Trinitro-triphenylharnstoff erhalten; in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung entstand außerdem x-Pentanitro-triphenylharnstoff (RYAN, O'TOOLE, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* **17** [1922/24], 151, 153).

x-Dinitro-triphenylharnstoff $C_{19}H_{14}O_5N_4$. *B.* s. o. — Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 190—191° (unkorr.) (RYAN, O'TOOLE, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* **17** [1922/24], 153). Löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig.

x-Trinitro-triphenylharnstoff $C_{19}H_{13}O_7N_5$. *B.* s. o. — Gelbliche Blättchen (aus Eisessig oder Aceton). F: 205—206° (RYAN, O'TOOLE, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* **17** [1922/24], 151). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, mäßig in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Alkohol.

x-Pentanitro-triphenylharnstoff $C_{19}H_{11}O_{11}N_7$. *B.* s. o. — Gelbliche Prismen. Beginnt bei 180° sich zu zersetzen und schmilzt bei 235—236° (unkorr.; Zers.) (RYAN, O'TOOLE, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* **17** [1922/24], 153). Löslich in heißem Nitrobenzol, schwer löslich in den meisten übrigen Lösungsmitteln.

Äthyl-triphenyl-harnstoff $C_{21}H_{20}ON_2 = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$ (H 429; E I 255). Ausbreitung auf Wasser und auf konz. Calciumchlorid-Lösung: HARKINS, MORGAN, *Pr. nation. Acad. USA.* **11**, 637; *C.* **1926** I, 1950.

Tetraphenylharnstoff $C_{25}H_{20}ON_2 = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$ (H 429; E I 256). Röntgenographische Untersuchung: MARK, *B.* **57**, 1825.

N.N-Diphenyl-guanidin, Guanyldiphenylamin $C_{13}H_{13}N_3 = (C_6H_5)_2N \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ (E I 256). *B.* Aus Diphenylamin-hydrochlorid und Cyanamid in Essigester (ROESSLER & HASSLACHER, PAULSON, A. P. 1575865; *C.* **1926** II, 116). — Krystalle. F: 140° (R. & H., P.). — Pharmakologische Wirkung: CANNAVOL, *Arch. Farmacol. sperim.* **45**, 249, 273; *C.* **1929** I, 1581. — Verwendung als Vulkanisationsbeschleuniger: R. & H., P.

N.N.N'-Triphenyl-guanidin, β-Triphenylguanidin $C_{19}H_{17}N_3 = (C_6H_5)_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 430). Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 134° (korr.) (KLINGNER, *H.* **155**, 219 Anm.). Einfluß auf die Viscosität von Kautschuk-Lösungen: LE BLANC, KRÖGER, *Z. El. Ch.* **27**, 349, 352—354. — Gibt beim Erhitzen auf ca. 183° Diphenylamin und eine Verbindung $C_{26}H_{22}N_6$ (Krystalle; F: 204—214°) (KL., *H.* **155**, 225). Liefert beim Kochen mit Anilin Diphenylamin, „Triphenyldicarbimid" (Syst. Nr. 3587; vgl. H **24**, 239), wenig N.N'.N''-Triphenyl-guanidin (S. 246) und Ammoniak (KL., *H.* **155**, 220).

Diphenylcarbamidsäure-Derivat des 2-Methoxy-α-benzaldoxims, 2-Methoxy-α-benzaldoxim-O-carbonsäure-diphenylamid $C_{21}H_{18}O_3N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (von BRADY, McHUGH als Diphenylcarbamidsäure-Derivat des 2-Methoxy-β-benzaldoxims aufgefaßt; zur Konfiguration vgl. VERMILLON, RAINSFORD, HAUSER, *J. org. Chem.* **5** [1940], 68). — *B.* Aus dem Natriumsalz des 2-Methoxy-α-benzaldoxims (E II 8, 42) beim Kochen mit Diphenylcarbamidsäure-chlorid in Chloroform (BRADY, McHUGH, *Soc.* **127**, 2426). — Nadeln (aus benzolhaltigem Petroläther). F: 124° (B., McH.). — Liefert beim Kochen mit 2n-Natronlauge Diphenylamin, 2-Methoxy-benzoesäure und Ammoniak (B., McH.).

Diphenylcarbamidsäure-Derivat des α-Anisaldoxims, α-Anisaldoxim-O-carbonsäure-diphenylamid $C_{21}H_{18}O_3N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (von BRADY, RIDGE als Diphenylcarbamidsäure-Derivat des β-Anisaldoxims aufgefaßt; zur Konfiguration vgl. VERMILLON, RAINSFORD, HAUSER, *J. org. Chem.* **5** [1940], 68). — *B.* Aus dem Natriumsalz des α-Anisaldoxims (E II 8, 68) beim Kochen mit Diphenylcarbamidsäure-chlorid in Chloroform (BRADY, RIDGE, *Soc.* **123**, 2168). — Nadeln (aus Aceton + Wasser). F: 143—144° (B., R.). — Liefert beim Erwärmen mit 2n-Natronlauge auf dem Wasserbad Diphenylamin, Tetraphenylharnstoff und Anissäure (B., R.).

Diphenylcarbamidsäure-hydroxylamid, N'-Oxy-N.N-diphenyl-harnstoff $C_{13}H_{12}O_2N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bzw. $(C_6H_5)_2N \cdot C(OH):N \cdot OH$ (H 431). *B.* Aus Diphenylcarbamidsäurechlorid und Hydroxylamin in Benzol oder warmem Methanol (HURD, *Am. Soc.* **45**, 1485, 1486). — Schmilzt bei 134—134,5° unter geringer Zersetzung und zersetzt sich lebhaft bei 150°. Sehr leicht löslich in Aceton, heißem Alkohol und heißem Essigester, ziemlich schwer in heißem Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Essigester und Benzol, unlöslich in Petroläther. Leicht löslich in Natronlauge, unlöslich in Sodalösung. Gibt mit Eisenchlorid in heißem Wasser eine purpurrote, mit einem Tropfen Salpetersäure in konz. Schwefelsäure eine blaue Färbung.

N'-Acetoxy-N.N-diphenyl-harnstoff $C_{15}H_{14}O_3N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von N'-Oxy-N.N-diphenyl-harnstoff mit Acetanhydrid (HURD, *Am. Soc.* **45**, 1486). — Nadeln (aus Essigester + Ligroin). F: 126,5—127°. Löst sich in verd. Natronlauge. — Wird beim Erwärmen mit Natronlauge verseift und umgelagert. Bei der Einw. von Wasser auf das Natriumsalz entstehen N.N-Diphenyl-hydrazin und wenig 1.1.5.5-Tetraphenyl-carbohydrazid. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure gibt mit Salpetersäure eine blaue Färbung.

N'-Benzoyloxy-N.N-diphenyl-harnstoff $C_{20}H_{16}O_3N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N'-Oxy-N.N-diphenyl-harnstoff beim Behandeln mit überschüssigem Benzoesäureanhydrid oder besser mit Benzoylchlorid und Natronlauge (HURD, *Am. Soc.* **45**, 1488). — Krystalle (aus Toluol). Schwer löslich in siedendem Essigester. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure gibt mit Salpetersäure eine blaue Färbung.

Diphenylcarbamidsäure-azid $C_{13}H_{10}ON_4 = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot N_3$ (E I 258). *B.* Aus Diphenylcarbamidsäure-chlorid und Natriumazid in siedendem Alkohol (STOLLÉ, *B.* **57**, 1064). — Scheidet sich aus der Reaktions-Lösung als Krystallpulver vom Schmelzpunkt 85° (Zers.) aus; benzolhaltige, an der Luft verwitternde Krystalle vom Schmelzpunkt 61° (aus Benzol). — Verpufft schwach beim Erhitzen in der Flamme. Liefert bei mehrstündigem Kochen in trockenem Tetralin oder Xylol 1-Phenyl-indazolon (Syst. Nr. 3567); beim Kochen mit feuchtem Tetralin entsteht hauptsächlich 1.1.5.5-Tetraphenyl-carbohydrazid (Syst. Nr. 2041). Beim Erwärmen mit wasserhaltigem Alkohol erhält man N.N-Diphenyl-hydrazin-N'-carbonsäure-äthylester.

N.N-Diphenyl-thioharnstoff $C_{13}H_{12}N_2S = (C_6H_5)_2N \cdot CS \cdot NH_2$ (H 432; E I 258). Verhalten als Vulkanisationsbeschleuniger: NAUNTON, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 377 T; *C.* **1927** I, 368.

Tetraphenylthioharnstoff $C_{25}H_{20}N_2S = (C_6H_5)_2N \cdot CS \cdot N(C_6H_5)_2$ (H 432). Ultraviolett-Absorption in Wasser oder Alkohol: RIVIER, BOREL, *Helv.* **11**, 1224. — Verbindung mit Silbernitrat $C_{25}H_{20}N_2S + AgNO_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 240° (Zers.) (STOLLÉ, HENKE-STARK, PERREY, *B.* **62**, 1118).

N - [β - Anilinoformyloxy - äthyl] - N.N' - diphenyl - harnstoff $C_{22}H_{21}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 433). Liefert beim Kochen mit konz. Bromwasserstoffsäure 3-Phenyl-oxazolidon-(2)-anil (Syst. Nr. 4271) (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **44**, 2640).

N-Methyl-N'-[β-oxy-äthyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{10}H_{14}N_2OS = C_6H_5 \cdot N(CS \cdot NH \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus [β-Oxy-äthyl]-anilin (S. 106) und Methylsenföl in Alkohol oder ohne Lösungsmittel (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 1984). — F: 69°.

N-Äthyl-N'-[β-oxy-äthyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{11}H_{16}ON_2S = C_6H_5 \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 1984). — F: 97°.

N-[β-Oxy-äthyl]-N.N'-diphenyl-thioharnstoff $C_{15}H_{16}ON_2S = C_6H_5 \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **44**, 2639; **47**, 1983). — Blättchen (aus Alkohol). F: 108°. — Liefert bei kurzem Erhitzen mit konz. Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure 3-Phenyl-thiazolidon-(2)-anil (D., Mitarb., *Am. Soc.* **44**, 2639). Beim Kochen mit Quecksilber(II)-oxyd in Benzol (D., Mitarb., *Am. Soc.* **44**, 2640; **47**, 1985, 1989) oder mit Äthylenchlorhydrin in Kalilauge (D., Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 1985) entsteht 3-Phenyl-oxazolidon-(2)-anil (Syst. Nr. 4271).

N-[γ-Oxy-propyl]-N.N'-diphenyl-thioharnstoff $C_{16}H_{18}ON_2S = C_6H_5 \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus [γ-Oxy-propyl]-anilin (S. 109) und Phenylsenföl (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **44**, 2641). — Nadeln (aus Alkohol). F: 130°. Löslich in kalter konzentrierter Salzsäure. — Beim Aufbewahren oder Erhitzen mit konz. Salzsäure erhält man 3-Phenyl-2-phenylimino-tetrahydro-1.3-thiazin (Syst. Nr. 4271).

Phenyl-acetyl-carbamidsäure-äthylester, N-Acetyl-carbanilsäure-äthylester, Phenyl-acetyl-urethan $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 434). *B.* Aus Natriumacetanilid und Chlorameisensäure-äthylester in Benzol unter Kühlung (NIJK, *R.* **39**, 700). Durch 2-stdg. Kochen von 10 g Carbanilsäureäthylester mit 10 g Acetanhydrid und 2 g Acetylchlorid (vgl. H 434) (N., *R.* **39**, 701). — Krystalle (aus Ligroin). Rhombisch bipyramidal (JAEGER, *R.* **39**, 701; *Versl. Akad. Amsterdam* **35** [1926], 62; *C.* **1926** II, 200). F: 59° (N.). Kp_{12}: 144° (N.); Kp_{10}: 142° (BASTERFIELD, WOODS, WRIGHT, *Am. Soc.* **48**, 2371). — Pharmakologische Wirkung: B., W., WR., *Am. Soc.* **48**, 2374.

N.N'-Diphenyl-N-chloracetyl-harnstoff $C_{15}H_{13}O_2N_2Cl = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_2Cl) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von N.N'-Diphenyl-harnstoff mit Chloracetylchlorid im Rohr auf 105° (ANDREASCH, *M.* **43**, 89). — Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt nach vorangehendem Sintern bei 180°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, sehr schwer löslich in Äther, löslich in siedendem Chloroform und Alkohol, leicht löslich in Aceton.

N-Phenyl-N-acetyl-thioharnstoff $C_9H_{10}ON_2S = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CS \cdot NH_2$ (H 434; E I 258). F: 138° (HUNTER, *Soc.* **1926**, 1394). — Liefert bei der Einw. von Brom in Chloroform, zuletzt in der Wärme, 2-Imino-3-acetyl-2.3-dihydro-benzthiazol-hydrodibromid (Syst. Nr. 4278) (vgl. H., *Soc.* **1930**, 127 Anm.) sowie eine bei 173° unter Zersetzung schmelzende Verbindung (H., *Soc.* **1926**, 1394).

N.N'-Diphenyl-N-acetyl-thioharnstoff $C_{15}H_{14}ON_2S = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 434; E I 258). Die bei der Einw. von Brom in Chloroform entstehende Verbindung $C_{15}H_{15}ON_2Br_3S$ (H 435) wird von DYSON, HUNTER, SOYKA (*Soc.* **1929**, 459, 465) als Perbromid des 2-Phenylimino-3-acetyl-2.3-dihydrobenzthiazols oder des 2-Acetylanilino-benzthiazols (vgl. H **27**, 183) erkannt.

N-Benzoyl-N-cyan-anilin, Phenyl-benzoyl-cyanamid $C_{14}H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CN$ (H 436). Liefert beim Erhitzen mit Stickstoffwasserstoffsäure in Benzol auf 100° unter Druck 1-Phenyl-tetrazolon-(5)-imid (Syst. Nr. 4110) und vermutlich Phenylisocyanat und Phenylcarbamidsäure-azid (STOLLÉ, HENKE-STARK, *J. pr.* [2] **124**, 296).

4-Phenyl-1.1.2.4-tetrabenzoyl-thiosemicarbazid $C_{35}H_{25}O_4N_3S = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CS \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N(CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 4-Phenyl-thiosemicarbazid und Benzoylchlorid in Natronlauge (FROMM, TRNKA, *A.* **442**, 154). — Gelbgrüne Krystalle (aus Alkohol). F: 148°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in heißem Alkohol.

Phenyl - thiobenzoyl - thiocarbamidsäure - O - äthylester, N - Thiobenzoyl - thiocarbanilsäure-O-äthylester $C_{16}H_{15}ONS_2 = C_6H_5 \cdot N(CS \cdot C_6H_5) \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$ (H 436). *B.* Aus Thiobenzanilid und Chlorthioameisensäure-O-äthylester in Benzol oder Chloroform bei Gegenwart von alkoh. Natronlauge (RIVIER, SCHALCH, *Helv.* **6**, 612). Bei längerer Einw. von Kohlensäure-äthylester-chlorid-anil (S. 245) auf das Bleisalz der Dithiobenzoesäure in Benzol oder Chloroform bei Raumtemperatur (R., SCH., *Helv.* **6**, 616). — Ist dimorph (R., SCH., *Helv.* **6**, 610); man erhält aus Benzol + Alkohol granatrote Prismen vom Schmelzpunkt 98,5—99° (vgl. H 436), die beim Umkrystallisieren aus verd. Alkohol in eine hellrote Form übergehen; bei 80° wandelt sich die hellrote Form wieder in die granatrote um. Beide Formen zeigen in Benzol (kryoskopisch) einfaches Mol.-Gew.

Phenyl-thiobenzoyl-thiocarbamidsäure-O-phenylester, N-Thiobenzoyl-thiocarbanilsäure-O-phenylester $C_{20}H_{15}ONS_2 = C_6H_5\cdot N(CS\cdot C_6H_5)\cdot CS\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Thiobenzanilid und Chlorthioameisensäure-O-phenylester (Thiokohlensäure-O-phenylester-chlorid, H **6**, 161) in Benzol oder Chloroform bei Gegenwart von alkoh. Natronlauge (RIVIER, SCHALCH, *Helv.* **6**, 612). Aus Kohlensäure-phenylester-chlorid-anil (S. 245) und dem Bleisalz der Dithiobenzoesäure in Benzol oder Chloroform (R., SCH., *Helv.* **6**, 616). — Rote Nadeln (aus Essigester + Alkohol). F: 112—113°. Fast unlöslich in Alkohol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe und zersetzt sich langsam unter Bildung von Thiobenzanilid.

Phenyl-thiobenzoyl-thiocarbamidsäure-O-β-naphthylester, N-Thiobenzoyl-thiocarbanilsäure-O-β-naphthylester $C_{24}H_{17}ONS_2 = C_6H_5\cdot N(CS\cdot C_6H_5)\cdot CS\cdot O\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus Thiobenzoesäure-anilid und Chlorthioameisensäure-O-β-naphthylester in Gegenwart von alkoh. Natronlauge in Benzol oder Chloroform (RIVIER, SCHALCH, *Helv.* **6**, 615). — Rotbraune Krystalle (aus Essigester + Alkohol). F: 131—132°. Ist gegen Alkalien empfindlich.

N.N'-Dicarbäthoxy-malonanilid, Malonyl-bis-phenylurethan $C_{21}H_{22}O_6N_2 = [C_6H_5\cdot N(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO]_2CH_2$. *B.* In geringer Menge bei langer Einw. von Malonylchlorid auf Phenylurethan bei 50—60° (BASTERFIELD, WOODS, WRIGHT, *Am. Soc.* **48**, 2373). — Nadeln (aus Alkohol). F: 123—124°.

e) Phenylisocyanat und seine Derivate.

Kohlensäure-monoanil, Phenylisocyanat, Phenylcarbimid $C_7H_5ON = C_6H_5\cdot N{:}CO$ (H 437; E I 259). Dampfdruck zwischen 75° (36,3 mm) und 95° (83,9 mm): CAROTHERS, *Am. Soc.* **45**, 1736. $D_4^{11,6}$: 1,101 (v. AUWERS, *B.* **61**, 1048); D_4^t zwischen 0° (1,1152) und 50° (1,0630): CAROTHERS, *Am. Soc.* **45**, 1736. Viscosität zwischen 0° (1,326) und 40° (0,739 g/cmsec): C. $n_\alpha^{11,6}$: 1,5345; $n_{587,56}^{11,6}$: 1,5403; $n_\beta^{11,6}$: 1,5543; $n_\gamma^{11,6}$: 1,5668 (v. AU., *B.* **61**, 1048). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Hexan: LARDY, *J. Chim. phys.* **21**, 290, 370, 378. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *C. r.* **176**, 1888.

Phenylisocyanat liefert beim Erhitzen mit Benzol in Gegenwart von Zirkon(IV)-chlorid auf dem Wasserbad Benzanilid und reagiert analog mit Chlorbenzol, Toluol, p-Xylol, Mesitylen und Anisol, aber nicht mit Nitrobenzol (KRISHNAMURTI, *C.* **1929** I, 2156). Beim Behandeln mit Chloralhydrat in Äther unter Kühlung erhält man β.β.β-Trichlor-milchsäure-anilid (PASSERINI, *G.* **52** I, 433). Verbindungen, die bei der Einw. von Dimethylketen entstehen, s. S. 245. Bei der Einw. von überschüssigem Phenylisocyanat auf Benzhydroxamsäure (vgl. a. H 441) ohne Lösungsmittel in der Wärme erhält man O.N-Dianilinoformyl-benzhydroxamsäure (S. 220); in Essigester + Petroläther erfolgt keine Umsetzung (HURD, *Am. Soc.* **45**, 1478, 1484).

Zur Reaktion mit Urethan (E I 259) vgl. noch LAKRA, DAINS, *Am. Soc.* **51**, 2221. Phenylisocyanat liefert beim Erhitzen mit Äthylcarbamidsäure-äthylester auf 175° oder mit Carbanilsäureäthylester auf 200—250° N.N'-Diphenyl-harnstoff als einziges Reaktionsprodukt (L., D.). Gibt mit Harnstoff beim Erhitzen auf 100° 1-Phenyl-biuret und N.N'-Diphenyl-harnstoff, beim Erhitzen auf 120° Biuret, Phenylharnstoff, N.N'-Diphenyl-harnstoff, Cyanursäure und Phenylisocyanursäure; beim Erhitzen auf 140° entsteht N.N'-Diphenyl-harnstoff als Hauptprodukt (L., D.). Liefert mit Methylharnstoff bei 80—85° je nach den Mengenverhältnissen und der Dauer des Erwärmens wechselnde Mengen 1-Methyl-5-phenyl-biuret, 3-Methyl-1-phenylbiuret und N.N'-Diphenyl-harnstoff (BILTZ, BECK, *B.* **58**, 2188; vgl. BI., JELTSCH, *B.* **56**, 1925; GATEWOOD, *Am. Soc.* **47**, 411). Reaktion mit Äthylharnstoff: BI., BE., *B.* **58**, 2190. Phenylisocyanat gibt mit Phenylharnstoff (vgl. H 443) bei 100° 1-Phenyl-biuret (S. 209), 1.5-Diphenylbiuret (S. 210) und N.N'-Diphenyl-harnstoff (LAKRA, DAINS, *Am. Soc.* **51**, 2222). Beim Erhitzen mit N-Methyl-N'-phenyl-harnstoff auf 135—140° erhält man nur N.N'-Diphenyl-harnstoff (L., D., *Am. Soc.* **51**, 2223). Phenylisocyanat liefert beim Erhitzen mit Acetylharnstoff auf 130—160° N-Phenyl-N'-acetyl-harnstoff und Cyanursäure und reagiert analog mit Benzoylharnstoff bei 150° (L., D., *Am. Soc.* **51**, 2222). Reagiert mit Thioharnstoff auf dem Wasserbad unter Bildung von Anilinoformylthioharnstoff (S. 210) (L., D.). Gibt mit Allylthioharnstoff bei 110—120° N.N'-Diphenyl-harnstoff und Allylsenföl und reagiert analog mit Phenylthioharnstoff (L., D.). Bei der Umsetzung mit S-Methyl-isothioharnstoff (E II **3**, 132) in konz. Kalilauge erhält man S-Methyl-N.N'-dianilinoformyl-isothioharnstoff (S. 210) (L., D.). Phenylisocyanat reagiert mit S-Methyl-N-phenyl-isothioharnstoff (S. 231) unter Bildung von S-Methyl-N-phenyl-N'-anilinoformyl-isothioharnstoff (S. 231) (L., D.). Über Produkte, die beim Erhitzen von Phenylisocyanat mit S-Äthyl-N.N'-diphenyl-isothioharnstoff entstehen, vgl. L., D., *Am. Soc.* **51**, 2224.

Phenylisocyanat reagiert mit Formyl-phenylessigsäure-anilid unter Bildung von α-Anilinomethylen-phenylessigsäure-anilid (S. 272); bei einem Versuch wurde eine Verbindung $C_{23}H_{18}O_3N_2$

(S. 271) erhalten (WISLICENUS, ERBE, *A.* **421**, 145). Liefert mit Phthalonsäure in Äther Phthalonsäure-anilid-(2) bzw. 3-Oxy-phthalid-carbonsäure-(3)-anilid (S. 279) (CORNILLOT, *C. r.* **179**, 275; *A. ch.* [10] 8, 166).

Bei tagelangem Erhitzen von Phenylisocyanat mit 0,5 Mol Benzyliden-äthylamin im Rohr auf 180—200° bildet sich 4.6-Dioxo-1-äthyl-2.3.5-triphenyl-hexahydro-1.3.5-triazin (Syst. Nr. 3888); bei Anwendung von Benzyliden-p-toluidin entsteht ein Produkt, das bei der Wasserdampfdestillation in Benzaldehyd und N-Phenyl-N'-p-tolyl-harnstoff zerfällt (LANGE, *Am. Soc.* **48**, 2442). Phenylisocyanat gibt mit 2-Amino-acetophenon in Äther [2-Acetyl-phenyl]-harnstoff, der auch bei der analogen Umsetzung mit 2-[ω-Oxy-triazeno]-acetophenon (Syst. Nr. 2242) erhalten wird (MEISENHEIMER, SENN, ZIMMERMANN, *B.* **60**, 1747). Reaktion mit Isatinsäure s. unten.

Einw. auf Acetaldehyd-diphenylhydrazon und Benzaldehyd-diphenylhydrazon bei 180° bis 200°: LANGE, *Am. Soc.* **48**, 2444. Beim Erhitzen von Phenylisocyanat mit Aceton-phenylhydrazon im Rohr auf 100° entsteht Aceton-[2.4-diphenyl-semicarbazon] (WHYBURN, BAILEY, *Am. Soc.* **50**, 912).

Phenylisocyanat gibt mit „Triphenylphosphin-diphenylmethylen" $(C_6H_5)_3P:C(C_6H_5)_2$ (Syst. Nr. 2263) in Benzol, zuletzt bei Siedetemperatur, Diphenylketen-anil (S. 118) und Triphenylphosphinoxyd (STAUDINGER, MEYER, *B.* **53**, 76). Phenylisocyanat reagiert heftig mit Berylliumdimethyl (E II **4**, 1028) in Äther unter Bildung von Acetanilid; analog verlaufen die Umsetzungen mit Berylliumdiäthyl und Berylliumdibutyl (GILMAN, SCHULZE, *Soc.* **1927**, 2668); Acetanilid entsteht ferner bei Einw. von Methylberylliumjodid (E II **4**, 1029) auf Phenylisocyanat in Äther (GI., SCHU., *Am. Soc.* **49**, 2907). Phenylisocyanat gibt bei der Umsetzung mit überschüssigem Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther + Toluol N-[2-Phenyl-benzhydryl]-anilin (GI., KIRBY, KINNEY, *Am. Soc.* **51**, 2255, 2258; vgl. GI., MORRIS, *Am. Soc.* **48**, 2401 Anm. 13). Liefert mit Phenylcalciumjodid (Syst. Nr. 2337a) wenig Benzanilid (GI., SCHU., *Am. Soc.* **48**, 2466).

Die beim Erhitzen von Phenylisocyanat mit Isatin in Benzol (vgl. H 445) entstehende Verbindung ist nicht Isatin-N-carbonsäureanilid, sondern 3-Phenyl-4-oxy-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin-carbonsäure-(4) (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 3702), die auch beim Eintragen von isatinsaurem Natrium in eine äther. Lösung von Phenylisocyanat erhalten wird (REISSERT, SCHAAF, *B.* **59**, 2494, 2496, 2500).

HO, CO_2H, C, $N\cdot C_6H_5$, NH, CO

Reinheitsprüfung: E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 496.

Verbindung $(C_{29}H_{27}O_5N_3)_x$. Ebullioskopische Mol.-Gew.-Bestimmung in Chloroform: STAUDINGER, FELIX, GEIGER, *Helv.* 8, 317. — *B.* Neben geringeren Mengen der Verbindung $(C_{32}H_{26}O_5N_4)_x$ und Polymerisationsprodukten des Dimethylketens bei der Einw. von äther. Phenylisocyanat-Lösung auf Dimethylketen bei Gegenwart von wenig Trimethylamin in Stickstoff-Atmosphäre bei —80° (ST., F., G., *Helv.* 8, 314, 316, 317). — Farblos, amorph. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwer in Benzol, Toluol und Essigester, unlöslich in Petroläther, Äther und Alkohol. — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 210° in Dimethylketen und Phenylisocyanat. Liefert beim Behandeln mit Natriumäthylat in Alkohol + Benzol Dimethylmalonsäure-monoanilid, Isobuttersäure-anilid und Phenylurethan.

Verbindung $(C_{32}H_{26}O_5N_4)_x$. *B.* s. im vorangehenden Abschnitt. — Pulver. Zersetzt sich bei ca. 225° in Dimethylketen und Phenylisocyanat (STAUDINGER, FELIX, GEIGER, *Helv.* 8, 316). Unlöslich in Aceton, Benzol, Äther und Alkohol.

Verbindung $(C_{32}H_{22}O_6N_2)_x$. *B.* Bei der Einw. von Phenylisocyanat in Äther auf Dimethylketen bei Gegenwart von wenig Trimethylamin in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre bei —80° (STAUDINGER, FELIX, GEIGER, *Helv.* 8, 314, 318). — Amorph (aus Chloroform + Petroläther). Löslich in Chloroform, unlöslich in Petroläther. Zersetzt sich beim Lösen in heißem Benzol. — Zerfällt beim Erhitzen in die Komponenten.

Kohlensäure-diäthylester-anil, Carbanildiäthylacetal $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot N:C(O\cdot C_2H_5)_2$ (H 446). *B.* Durch Umsetzung von Kohlensäure-diäthylester-imid mit 1 Mol Anilinhydrochlorid in Alkohol (HOUBEN, *J. pr.* [2] **105**, 19). — Kp_{16}: 136—137°.

Kohlensäure-äthylester-chlorid-anil, N-Phenyl-chlorformiminoäthyläther $C_9H_{10}ONCl = C_6H_5\cdot N:CCl\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 446). Liefert mit dem Bleisalz der Dithiobenzoesäure in Benzol oder Chloroform N-Thiobenzoyl-thiocarbanilsäure-O-äthylester (RIVIER, SCHALCH, *Helv.* **6**, 616).

Kohlensäure-phenylester-chlorid-anil, N-Phenyl-chlorformiminophenyläther $C_{13}H_{10}ONCl = C_6H_5\cdot N:CCl\cdot O\cdot C_6H_5$ (H 446). Reagiert mit dem Bleisalz der Dithiobenzoesäure analog der vorangehenden Verbindung (RIVIER, SCHALCH, *Helv.* **6**, 616).

Kohlensäure-dichlorid-anil, Phenylisocyaniddichlorid, Phenylimidophosgen $C_7H_5NCl_2 = C_6H_5\cdot N:CCl_2$ (H 447; E I 260). *B.* Neben anderen Produkten beim Einleiten von Chlor

in eine Lösung von Formanilid und Thionylchlorid in Chloroform unterhalb 10° (BLY, PERKINS, LEWIS, *Am. Soc.* 44, 2901). — Darstellung durch Chlorierung von Phenylsenföl (vgl. H 447): B., P., L., *Am. Soc.* 44, 2899; vgl. a. RIVIER, SCHALCH, *Helv.* 6, 616[1]). — F: 19,5° (HERBST, *Koll. Beih.* 23, 334; *C.* 1926 II, 2544). Kp_{760}: 210°; Kp_{88}: 135,5°; Kp_{19}: 96° (HE.); Kp_{30}: 107° bis 109° (B., P., L.). Flüchtigkeit bei ca. 21°: HE. — Reizwirkung und Verhalten als Gaskampfstoff: FLURY, *Z. exp. Med.* 13, 567; *C.* 1921 III, 565; M. SARTORI, Die Chemie der Kampfstoffe, 2. Aufl. [Braunschweig 1940], S. 211.

O.N.N'-Triphenyl-isoharnstoff $C_{19}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot N:C(O \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 448; E I 260). *B.* Beim Behandeln von Carbodiphenylimid mit 1 Mol Chlorwasserstoff in Benzol und Erhitzen des entstandenen Monohydrochlorids mit Phenol (SHORT, SMITH, *Soc.* 121, 1807). — F: 104—105°.

N.N'-Diphenyl-O-[4-nitro-phenyl]-isoharnstoff $C_{19}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot N:C(O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (SHORT, SMITH, *Soc.* 121, 1807; vgl. BUSCH, BLUME, PUNGS, *J. pr.* [2] 79 [1909], 526). — F: 105° (SH., SM.). — Liefert beim Erhitzen auf 160° N.N'-Diphenyl-N-[4-nitro-phenyl]-harnstoff (SH., SM.).

N.N'-Diphenyl-O-p-tolyl-isoharnstoff $C_{20}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot N:C(O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 448). Zur Bildung vgl. SHORT, SMITH, *Soc.* 121, 1807.

N.N'-Diphenyl-O-β-naphthyl-isoharnstoff $C_{23}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot N:C(O \cdot C_{10}H_7) \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 448). Zur Bildung vgl. SHORT, SMITH, *Soc.* 121, 1807.

N.N'-Diphenyl-O-[3-oxy-phenyl]-isoharnstoff $C_{19}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N:C(O \cdot C_6H_4 \cdot OH) \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 448). Zur Bildung aus Carbodiphenylimid und Resorcin vgl. SHORT, SMITH, *Soc.* 121, 1807.

Kohlensäure-dianil, Diphenylcarbodiimid, „Carbodiphenylimid" (α-Carbodiphenylimid) $C_{13}H_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot N:C:N \cdot C_6H_5$ (H 449). *B.* Beim Kochen von Thiocarbanilid mit Quecksilber(II)-oxyd und wasserfreiem Calciumchlorid in Benzol (vgl. H 449) (ROTTER, *M.* 47, 355). Beim Erhitzen von Thiocarbanilid mit Arsen(III)-oxyd in hochsiedenden indifferenten Lösungsmitteln (HERZOG, *Z. ang. Ch.* 33, 140). — Kp_{65}: 235—236° (H.). — Liefert beim Behandeln mit überschüssiger Stickstoffwasserstoffsäure in Äther + Benzol (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* 52 II, 140) oder mit Natriumazid in siedendem Alkohol (STOLLÉ, *B.* 55, 1292) 1-Phenyl-tetrazolon-(5)-anil (Syst. Nr. 4110). Das Monohydrochlorid gibt bei kurzem Erwärmen mit Phenol O.N.N'-Triphenyl-isoharnstoff, mit Resorcin N.N'-Diphenyl-O-[3-oxy-phenyl]-isoharnstoff; bei stärkerem Erhitzen des Monohydrochlorids oder Dihydrochlorids mit Resorcin bilden sich auch Anilin und Resaurin (E II 8, 591) (SHORT, SMITH, *Soc.* 121, 1807). Carbodiphenylimid gibt mit Diazomethan in Äther bei Raumtemperatur 1-Phenyl-1.2.3-triazolon-(5)-anil (Syst. Nr. 3872) (R., *M.* 47, 354). Gibt bei gelindem Erhitzen mit Anilinhydrochlorid in Alkohol N.N'.N''-Triphenyl-guanidin (vgl. a. die Reaktion mit Anilin, H 450) (SNEDKER, *J. Soc. chem. Ind.* 45, 353 T; *C.* 1927 I, 281). Verbindet sich mit N.N'-Diphenyl-guanidin zu 1.2.4.5-Tetraphenylbiguanid (S. 247) (SCOTT, *J. ind. eng. Chem.* 15, 286; *C.* 1924 I, 2109).

Trimeres Carbodiphenylimid $C_{39}H_{30}N_6$ (H 450; E I 260). Zum Mol.-Gew. vgl. noch ROTTER, *M.* 47, 356. — *B.* Beim Erhitzen von Phenylisocyanat und S-Äthyl-N.N'-diphenylisothioharnstoff im Rohr auf 200° (LAKRA, DAINS, *Am. Soc.* 51, 2224). — Krystalle (aus Alkohol). F: 162° (L., D.).

N.N'.N''-Triphenyl-guanidin, α-Triphenylguanidin $C_{19}H_{17}N_3 = C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5)_2$ (H 451; E I 261). *B.* Aus Carbodiphenylimid und Anilinhydrochlorid in siedendem Alkohol (SNEDKER, *J. Soc. chem. Ind.* 45, 353 T; *C.* 1927 I, 281). Beim Kochen von N.N'-Diphenylguanidin mit Anilin (KLINGNER, *H.* 155, 227). In geringer Menge neben anderen Produkten beim Kochen von N.N.N'-Triphenyl-guanidin (S. 242) mit Anilin (K., *H.* 155, 220). — Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Ammoniak bei —33,5°: SMITH, *Am. Soc.* 49, 2164. — Zur Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung vgl. FRANCIS, *Am. Soc.* 48, 1635. Liefert beim Erhitzen mit Schwefel im Rohr auf 270° geringe Mengen 2-Mercapto-benzthiazol (Syst. Nr. 4278) (BRUNI, LEVI, *G.* 54, 401; *R. A. L.* [5] 32 II, 316). Gibt mit Cyanamid in Benzol + Äther 1.2.3-Triphenylbiguanid (S. 248) (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* 62, 1395). — Pharmakologisches Verhalten: BISCHOFF, SAHYUN, LONG, *J. biol. Chem.* 81, 330; ALLES, *J. Pharmacol. exp. Therap.* 28, 268, 274; *C.* 1926 II, 2084. — Mikrochemischer Nachweis als Perchlorat: CORDIER, *M.* 43, 529.

Salze des N.N'.N''-Triphenyl-guanidins. Über ein Hydrofluorid vgl. BERLINER, HANN, *J. phys. Chem.* 32, 1145. — Hydrochlorid $C_{19}H_{17}N_3 + HCl$ (H 452). Vgl. S. 228, Z. 7—3 v. u. — $Na_2C_{19}H_{15}N_3 + 3NH_3$. *B.* Aus Triphenylguanidin und Natrium oder Natriumamid in flüssigem Ammoniak (FRANKLIN, *Am. Soc.* 44, 493). Krystalle. — $K_2C_{19}H_{15}N_3 + x\,NH_3$. *B.* Aus Triphenylguanidin und Kaliumamid in flüssigem Ammoniak (F., *Am. Soc.* 44, 492). Hellgelbe, rasch verwitternde Krystalle. Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Ammoniak bei —33,5°: SMITH, *Am. Soc.* 49, 2164. — $CuC_{19}H_{16}N_3$. *B.* Aus Triphenylguanidin und

[1]) Vgl. ferner nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] DYSON, HARRINGTON, *Soc.* 1942, 152.

Kupfer(I)-amid in flüssigem Ammoniak (F., *Am. Soc.* **44**, 494). Braunes Pulver. Unlöslich in flüssigem Ammoniak. — $AgC_{19}H_{16}N_3 + NH_3$. *B.* Aus Triphenylguanidin und Silberamid in flüssigem Ammoniak (F.). Krystalle. Gibt bei 20° im Vakuum Ammoniak ab. — Triphenyl-guanidin-vanadylmalonat $2C_{19}H_{17}N_3 + H_2[VO(C_3H_2O_4)_2]$. Blaue Krystalle. Unlöslich in kaltem Wasser; in absol. Alkohol etwas löslich unter geringer Zersetzung (SCHRAMM, *Z. anorg. Ch.* **161**, 264). Zersetzt sich bei Wasserbadtemperatur. — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-m-kresol $C_{19}H_{17}N_3 + C_7H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 182° (DATTA, MISRA, BARDHAN, *Am. Soc.* **45**, 2432). Explodiert beim Eintragen in ein auf 454° erhitztes Röhrchen.

1.2.4.5-Tetraphenyl-biguanid $C_{26}H_{23}N_5 = C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C(NH \cdot C_6H_5):N \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N'-Diphenyl-guanidin und Carbodiphenylimid (SCOTT, *J. ind. eng. Chem.* **15**, 286; *C.* **1924** I, 2109). — Nadeln (aus Alkohol). F: 136°. — Wirkt schwach vulkanisationsbeschleunigend. — Hydrochlorid. Krystalle. Löslich in Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser.

N-Methyl-N'-[diphenyl-guanyl]-thioharnstoff $C_{15}H_{16}N_4S = C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ ist desmotrop mit N.N'-Diphenyl-N''-methylaminothioformyl-guanidin, S. 217.

Azodicarbonsäure-phenylamidin-iminothiomethyläther $C_9H_{11}N_5S = C_6H_5 \cdot N:C(NH_2) \cdot N:N \cdot C(:NH) \cdot S \cdot CH_3$ s. unter der Formel $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot N:N \cdot C(:NH) \cdot S \cdot CH_3$, S. 224.

f) Schwefel-Analoga des Phenylisocyanats und ihre Derivate.

Thiokohlensäure-anil, Phenylisothiocyanat, Phenylsenföl, Phenylthiocarbimid $C_7H_5NS = C_6H_5 \cdot N:CS$ (H 453; E I 261). *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Benzylidenanilin mit Schwefelkohlenstoff im Autoklaven auf 170° (BIGELOW, *Am. Soc.* **47**, 196). Bei der Einw. von Wasser auf Thiocarbanilsäurechlorid (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1704). — *Darst.* Man kocht 1140 g Thiocarbanilid 6 Stdn. mit 3689 g einer Mischung aus 5 Vol. Wasser und 2 Vol. Schwefelsäure (D: 1,84) (= 3 Mol Schwefelsäure), destilliert mit Wasserdampf, trocknet mit Calciumchlorid und destilliert; Ausbeute ca. 70% (BLY, PERKINS, LEWIS, *Am. Soc.* **44**, 2899).

$D_4^{20,3}$: 1,1303 (v. AUWERS, *B.* **61**, 1048). Oberflächenspannung zwischen 13,2° (41,51 dyn/cm) und 152,2° (26,35 dyn/cm) (BOLLE, GUYE, *J. Chim. phys.* **3** [1905], 41). $n_\alpha^{20,3}$: 1,6397; $n_{587,56}^{20,3}$: 1,6497; $n_\beta^{20,3}$: 1,6752; $n_\gamma^{20,3}$: 1,6994 (v. AU.). Lichtabsorption im Ultrarot zwischen 1 und 15 μ: W. W. COBLENTZ, Investigations of infra-red spectra [Washington 1905], S. 140, 143, 153, 154, 161, 162, 208. Elektrische Leitfähigkeit: MÜLLER, RASCHKA, WITTMANN, *M.* 48, 699. Lösungsvermögen für Silberbromid und Silberrhodanid: M., R., W. Grenzflächenspannung gegen Wasser: HARKINS, FELDMAN, *Am. Soc.* **44**, 2673. Adsorption des Dampfes an Tierkohle: ALEXEJEWSKI, Ж. **55**, 417; *C.* **1925** II, 624. Adsorption aus Petroleum-Destillaten an Aluminiumoxyd-Gel: CHOWDHURY, BAGCHI, *J. indian chem. Soc.* **5**, 119; *C.* **1928** I, 2683. Breitet sich nicht auf einer Wasseroberfläche aus (HA., FE., *Am. Soc.* **44**, 2671). Elektrische Leitfähigkeit von Silberrhodanid in Phenylsenföl: M., R., W.

Reagiert mit Silbernitrat unter Explosion (MÜLLER, RASCHKA, WITTMANN, *M.* **48**, 669). Liefert mit Natriumazid in Alkohol je nach den Bedingungen Thiocarbanilsäure-azid (STOLLÉ, HENKE-STARK, *J. pr.* [2] **124**, 271), Phenylcyanamid (STO., H.-ST., *J. pr.* [2] **124**, 272) oder das Natriumsalz des 5-Mercapto-1-phenyl-tetrazols (Syst. Nr. 4110) (STOLLÉ, *B.* **55**, 1295). Bei langsamer Zugabe von Phenylsenföl zu einer Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak werden Anilin und geringe Mengen Diphenyl erhalten (KRAUS, WHITE, *Am. Soc.* **45**, 775).

Analog der Einw. von aromatischen Kohlenwasserstoffen und Phenoläthern (vgl. H 455) verläuft auch die Umsetzung von Phenylsenföl mit Phenol in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff oder in Gegenwart von Zinkchlorid und Chlorwasserstoff in Äther unter Bildung von 4-Oxy-thiobenzoesäure-anilid (MAYER, MOMBOUR, *B.* **62**, 1921); in ähnlicher Weise reagiert Phenylsenföl mit Resorcin (KARRER, WEISS, *Helv.* **12**, 556; M., M.); die Umsetzung mit α-Naphthol ergibt je nach den Bedingungen 1-Oxy-thionaphthoesäure-(2)-anilid (M., M.) oder 4-Oxy-thionaphthoesäure-(1)-anilid (?) (KA., W., *Helv.* **12**, 556; M., M.; vgl. RIVIER, KUNZ, *Helv.* **15** [1932], 380). Gibt bei der Einw. auf 4-Phenyl-benzophenon-natrium oder 4-Phenyl-benzophenon-dinatrium (E II 7, 479) in Äther das Dinatriumsalz des Dithiooxanilids (S. 166) (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **464**, 26). Phenylsenföl gibt mit Kaliumcyanid in wäßr. Alkohol Thiooxalsäure-anilid-nitril (REISSERT, BRÜGGEMANN, *B.* **57**, 982; KALLE & Co., D.R.P. 410471; *C.* **1925** I, 2187; *Frdl.* **15**, 230). Reaktion mit Semicarbazid s. im folgenden Abschnitt.

Die Einw. auf [β-Oxy-äthyl]-anilin ergibt je nach den Bedingungen N-[β-Oxy-äthyl]-N.N'-diphenyl-thioharnstoff oder 3-Phenyl-thiazolidon-(2)-anil (Syst. Nr. 4271) (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **44**, 2639). Phenylsenföl gibt mit Isatinsäure (bzw. Isatin) in siedender wäßrig-alkoholischer Natronlauge 4-Oxy-2-thion-3-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin-carbonsäure-(4) (Syst. Nr. 3702) (REISSERT, SCHAAF, *B.* **59**, 2497). Liefert mit Semicarbazid-hydrochlorid und Natriumcarbonat in Wasser oder Alkohol 1-Phenyl-2-thio-hydrazodicarbonamid (S. 233) (ARNDT, MILDE, TSCHENSCHER, *B.* **55**, 349; AR., EISTERT, *B.* **60**, 2600; vgl. ROSENTHALER, *Ar.* **1927**, 113). Die Umsetzung von Phenylsenföl mit 0,5 Mol Phenylhydrazin (vgl. H 458)

in Alkohol ergibt Phenylhydrazin-α.β(oder β.β)-bis-thiocarbonsäure-anilid (Syst. Nr. 2042) (OTTERBACHER, WHITMORE, *Am. Soc.* 51, 1910). Analog verläuft die Reaktion mit 0,5 Mol Hydrazobenzol (O., WH.).

Das bei langsamer Zugabe einer äther. Lösung von Phenylsenföl zu einer kalten Lösung von 1,3 Mol Phenylmagnesiumbromid in Äther (vgl. H 458) entstehende Produkt läßt sich durch Kochen mit Dimethylsulfat in Äther in Isothiobenzanilid-S-methyläther (S. 158), durch Kochen mit Diäthylsulfat in Xylol in Isothiobenzanilid-S-äthyläther überführen (GILMAN, KINNEY, *Am. Soc.* 46, 496). Beim Eintragen von Phenylsenföl in überschüssige Phenylmagnesiumbromid-Lösung, Zufügen von Toluol und Kochen entsteht N-[2-Phenyl-benzhydryl]-anilin (G., KIRBY, KINNEY, *Am. Soc.* 51, 2255, 2258; vgl. G., MORRIS, *Am. Soc.* 48, 2401 Anm. 13). Einw. von Isatin s. S. 247.

Bis-[äthoxy-phenylimino-methyl]-disulfid $C_{18}H_{20}O_2N_2S_2 = C_6H_5 \cdot N : C(O \cdot C_2H_5) \cdot S \cdot S \cdot C(O \cdot C_2H_5) : N \cdot C_6H_5$ (H 459). Liefert beim Kochen mit einer methylalkoholischen Lösung von Hydroxylamin Thiocarbanilsäure-O-äthylester (FROMM, *A.* 447, 289).

S-Methyl-N.N'-diphenyl-isothioharnstoff $C_{14}H_{14}N_2S = C_6H_5 \cdot N : C(S \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 460; E I 262). *B.* Beim Behandeln von Thiocarbanilid mit Dimethylsulfat in verd. Natronlauge auf dem Wasserbad (SNEDKER, *J. Soc. chem. Ind.* 44, 548 T; *C.* 1926 I, 2904).

S.N-Dimethyl-N.N'-diphenyl-isothioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = C_6H_5 \cdot N : C(S \cdot CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ (H 460). Krystalle (aus Petroläther). F: 30°; $Kp_{0,5}$: 175° (RIVIER, BOREL, *Helv.* 11, 1223, 1224). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser oder Alkohol: R., B., *Helv.* 11, 1221, 1225. — Pikrat. F: 131°.

S-Äthyl-N.N'-diphenyl-isothioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = C_6H_5 \cdot N : C(S \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 460; E I 262). Liefert mit Phenylisocyanat beim Erhitzen auf 160—170° N.N'-Diphenylharnstoff, Phenylsenföl und eine bei 270° schmelzende Substanz, beim Erhitzen im Rohr auf 200° N.N'-Diphenyl-harnstoff und trimeres Carbodiphenylimid (LAKRA, DAINS, *Am. Soc.* 51, 2224).

Tetraphenyl-isothioharnstoff $C_{25}H_{20}N_2S = C_6H_5 \cdot N : C(S \cdot C_6H_5) \cdot N(C_6H_5)_2$ (vgl. H 461). Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt. — *B.* Aus Bleithiophenolat und Triphenyl-chlorformamidin (H 449) in Petroläther auf dem Wasserbad (R., B., *Helv.* 11, 1224). — Krystalle (aus Alkohol). F: 70°. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser oder Alkohol: R., B., *Helv.* 11, 1221, 1225.

[Methylmercapto-phenylimino-methan]-azo-formamid, Azodicarbonsäure-amid-phenyliminothiomethyläther $C_9H_{10}ON_4S = C_6H_5 \cdot N : C(S \cdot CH_3) \cdot N : N \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Dehydrierung von S-Methyl-4-phenyl-1-aminoformyl-isothiosemicarbazid (S. 234) mit Hilfe von überschüssigem Kaliumeisen(III)-cyanid in 2n-Ammoniak unter Kühlung (ARNDT, EISTERT, *B.* 60, 2601). — Rote Krystalle (aus Methanol). Zersetzt sich bei 112—113° unter Bildung von 4-Phenyl-5-methylmercapto-1.2.4-triazolon-(3), 3-Methylmercapto-benzo-1.2.4-triazin und 3-Methylmercapto-1.2-dihydro-benzo-1.2.4-triazin-carbonsäure-(1)-amid; die letztgenannte Verbindung bildet sich als Hauptprodukt bei kurzem Kochen mit Essigester. Zersetzt sich beim Erwärmen mit 2n-Salzsäure oder 2n-Natronlauge.

g) Derivate der Anilin-N.N-dicarbonsäure $C_6H_5 \cdot N(CO_2H)_2$.

Anilin-N.N-dicarbonsäure-dimethylester $C_{10}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot N(CO_2 \cdot CH_3)_2$ (H 465). *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Azidoameisensäure-methylester (E II 3, 101) in Äther unter Kühlung (BERTHO, *J. pr.* [2] 116, 112).

Anilin-N.N-dicarbonsäure-äthylester-amid, N-Phenyl-N-carbäthoxy-harnstoff, α-Phenyl-allophansäure-äthylester $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von Carbanilsäureäthylester mit Carbamidsäure-chlorid (BILTZ, JELTSCH, *B.* 56, 1917). — Prismen (aus Chloroform), Tafeln (aus Wasser). F: 184° (korr.). Leicht löslich in heißem Wasser, Methanol, Chloroform und Benzol, schwer in Äther und Petroläther. — Liefert mit konz. Ammoniak im Rohr bei 100° 3-Phenyl-biuret (s. u.).

Anilin-N.N-dicarbonsäure-diamid, 3-Phenyl-biuret $C_8H_9O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH_2)_2$ (H 465). *B.* Beim Erhitzen von Anilin-N.N-dicarbonsäure-äthylester-amid mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak im Rohr auf 100° (BILTZ, JELTSCH, *B.* 56, 1924). — Blättchen (aus Wasser). Optische Eigenschaften der Krystalle: GATEWOOD, *Am. Soc.* 45, 148. — Wird beim Behandeln mit Ammoniak nicht verändert (G.). Gibt starke Biuretreaktion (B., J.).

N.N'.N''-Triphenyl-N-guanyl-guanidin, 1.2.3-Triphenyl-biguanid $C_{20}H_{19}N_5 = C_6H_5 \cdot N : C(NH \cdot C_6H_5) \cdot N(C_6H_5) \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. *B.* Aus N.N'.N''-Triphenyl-guanidin und Cyanamid in Benzol + Äther (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* 62, 1395). — Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 118—120°. Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Benzol, leicht in Alkohol.

N-Phenyl-N-carbäthoxy-cyanamid, N-Cyan-carbanilsäure-äthylester, Phenylcyanurethan $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Kalium-Phenylcyanamid mit Chlorameisensäureäthylester in Alkohol auf dem Wasserbad (SCOTT, COHEN, *Soc.* **121**, 2050). — Wachsartig (aus wäßr. Aceton). F: 35—35,5°. Kp_{16}: 160—162° (unter geringer Zersetzung). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Äther, leicht in Benzol, unlöslich in kaltem Petroläther und in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 110° N-Phenyl-N-cyan-harnstoff. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Ammoniumcarbonat im Rohr.

N-Phenyl-N-cyan-harnstoff $C_8H_7ON_3 = C_6H_5 \cdot N(CN) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Phenylcyanurethan mit gesättigtem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 110° (SCOTT, COHEN, *Soc.* **121**, 2050). — Nicht rein erhalten. Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 202—208°. [OTT]

Kupplungsprodukte aus Anilin und Glykolsäure.

Anilinoessigsäure, N-Phenyl-glycin $C_8H_9O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 468; E I 263). *B.* Beim Erhitzen von Trichloräthylen mit Anilin, Calciumhydroxyd und Wasser im Rührautoklaven auf ca. 180° (British Dyestuffs Corp., D.R.P. 436620, 437409; *Frdl.* **15**, 201, 202). In geringer Menge beim Kochen von N-Formyl-methylendianilin (S. 137) mit Kaliumcyanid-Lösung, neben anderen Verbindungen (REISSERT, HÄNDELER, *B.* **57**, 993).

H 469, Z. 9 v. u. statt „0,39×10⁻⁵" lies „3,9×10⁻⁵" und statt „0,38×10⁻⁵" lies „3,8×10⁻⁵".

Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung: FRANCIS, HILL, JOHNSTON, *Am. Soc.* **47**, 2220, 2229; FR., *Am. Soc.* 48, 1634. Beim Kochen des Natriumsalzes mit Äthylenchlorhydrin in wäßrig-alkalischer Lösung bildet sich das Lacton der N-[β-Oxy-äthyl]-anilinoessigsäure [4-Phenyl-morpholon-(2); Syst. Nr. 4271] (KIPRIANOW, *Ukr. chemič. Ž.* **4**, 231; *C.* **1929** II, 2880). Beim Leiten von Phosgen in eine alkal. Lösung von Phenylglycin unter Kühlung entsteht 3-Phenyl-2.5-dioxo-oxazolidin (Syst. Nr. 4298) (FUCHS, *B.* **55**, 2943). Gibt bei der Einw. von Kaliumcyanat in Wasser und nachfolgenden Behandlung mit konz. Salzsäure 1-Phenyl-hydantoin (Syst. Nr. 3587) (BILTZ, SLOTTA, *J. pr.* [2] **113**, 264). Liefert beim Erhitzen mit 2-Chlor-benzoesäure, Kaliumcarbonat, Kupferpulver und Wasser auf 130—160° N-Phenyl-N-[2-carboxy-phenyl]-glycin (Syst. Nr. 1899) (FREUND, SCHWARZ, *B.* **56**, 1829). Beim Erhitzen mit Phenylharnstoff auf ca. 140° erhält man 1.3-Diphenyl-hydantoin (Syst. Nr. 3587) (B., SL., *J. pr.* [2] **113**, 263 Anm. 4). — $[Fe_3(OH)_2(C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2)_4(OH)_2]Cl$. *B.* Bei der Einw. von Anilin auf ein komplexes Eisen(III)-Salz der Chloressigsäure in verd. Alkohol (REIHLEN, ILLIG, WITTIG, *B.* **58**, 17). Schwer löslich.

Anilinoessigsäure-äthylester, N-Phenyl-glycin-äthylester $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 470; E I 263). *B.* Aus 3-Phenyl-2.5-dioxo-oxazolidin und Alkohol (FUCHS, *B.* **55**, 2943).

Anilinoessigsäure-amid, N-Phenyl-glycinamid $C_8H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 471; E I 264). *B.* Beim Kochen von N-Formyl-methylendianilin (S. 137) mit Kaliumcyanid-Lösung, neben anderen Verbindungen (REISSERT, HÄNDELER, *B.* **57**, 993). — F: 141° (R., H.), 136° (WESSELY, *H.* **146**, 86).

Anilinoessigsäure-äthylamid, N-Phenyl-glycin-äthylamid $C_{10}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von 1 Mol 3-Phenyl-2.5-dioxo-oxazolidin mit 2 Mol wasserfreiem Äthylamin in einer Kältemischung (WESSELY, *H.* **146**, 87). — Krystalle (aus Chloroform oder Petroläther). F: 53—54°.

Phenyl-glycyl-glycin $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen einer wäßr. Glycin-Lösung mit 3-Phenyl-2.5-dioxo-oxazolidin (WESSELY, *H.* **146**, 82, 88). — Nadeln (aus Wasser). F: 148°.

Phenyl-glycyl-glycin-äthylester $C_{12}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Phenyl-2.5-dioxo-oxazolidin und Glycinäthylester (WESSELY, *H.* **146**, 88). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 88°.

N-[β-Oxy-äthyl]-anilinoessigsäure, N-[β-Oxy-äthyl]-N-phenyl-glycin $C_{10}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus N-[β-Oxy-äthyl]-anilin und chloressigsaurem Natrium (KIPRIANOW, *Ukr. chemič. Ž.* **4**, 231; *C.* **1929** II, 2880). Das Lacton entsteht beim Erhitzen von Äthylenchlorhydrin mit N-Phenyl-glycinnatrium (K.). — Kaliumsalz. Krystalle.

N-Phenyl-N-carbomethoxy-glycin $C_{10}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot N(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester durch Verseifen (WESSELY, *H.* **146**, 74). — Liefert beim Behandeln mit Thionylchlorid und nachfolgenden Erwärmen im Vakuum auf 50° 3-Phenyl-2.5-dioxo-oxazolidin (Syst. Nr. 4298).

N-Phenyl-N-carbäthoxy-glycin $C_{11}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 478). — Natriumsalz $NaC_{11}H_{12}O_4N$. Krystalle. F: 227° (BASTERFIELD, WRIGHT, *Am. Soc.* 48, 2370). Leicht löslich in 90—95%igem Alkohol, schwer in absol. Alkohol.

N.N′-Diphenyl-ureidoessigsäure, N-Phenyl-N-anilinoformyl-glycin, β.δ-Diphenyl-hydantoinsäure $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei gelindem Erwärmen äquimolekularer Mengen N-Phenyl-glycin und Phenylisocyanat (WHEELER, HOFFMAN, *Am.* 45, 383; *C.* 1911 I, 1859). — F: 195° (Zers.). — Geht beim Behandeln mit salzsäurehaltigem Alkohol in 1.3-Diphenyl-hydantoin (Syst. Nr. 3587) über.

N-Phenyl-N-carbomethoxy-glycin-äthylester $C_{12}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot N(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{19}: 168—171° (WESSELY, *H.* 146, 74).

[N-Phenyl-N-carboxy-glycyl]-glycin $C_{11}H_{12}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C(OH):N \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Die H 12, 479 als β-Form des [N-Phenyl-N-carboxy-glycyl]-glycins beschriebene Verbindung ist vielleicht als Carbonyl-glycin-[N-phenyl-glycin] $HO_2C \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ aufzufassen (vgl. WESSELY, KEMM, *H.* 174, 312; W., K., MAYER, *H.* 180, 64).

[N-Phenyl-N-carboxy-glycyl]-glycyl-glycin $C_{13}H_{15}O_6N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C(OH):N \cdot CH_2 \cdot C(OH):N \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Die H 12, 479 als β-Form des [N-Phenyl-N-carboxy-glycyl]-glycyl-glycins beschriebene Verbindung ist vielleicht als Carbonyl-[N-phenyl-glycin]-glycyl-glycin $HO_2C \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ aufzufassen (vgl. WESSELY, KEMM, MAYER, *H.* 180, 64).

[N-Phenyl-N-carbäthoxy-glycyl]-glycin-äthylester $C_{15}H_{20}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C(OH):N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Die H 12, 479 als β-Form des [N-Phenyl-N-carbäthoxy-glycyl]-glycin-äthylesters beschriebene Verbindung ist vielleicht als Carbonyl-glycinäthylester-[N-phenyl-glycinäthylester] $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ aufzufassen (vgl. WESSELY, KEMM, MAYER, *H.* 180, 64).

[N-Phenyl-N-carbäthoxy-glycyl]-glycin-amid $C_{13}H_{17}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C(OH):N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. Die H 12, 479 als β-Form des [N-Phenyl-N-carbäthoxy-glycyl]-glycin-amids beschriebene Verbindung ist vielleicht als Carbonyl-glycinamid-[N-phenyl-glycinäthylester] $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ aufzufassen (vgl. WESSELY, KEMM, MAYER, *H.* 180, 64).

[N-Phenyl-N-carbäthoxy-glycyl]-glycyl-glycin-äthylester $C_{17}H_{23}O_6N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C(OH):N \cdot CH_2 \cdot C(OH):N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Die H 12, 480 als β-Form des [N-Phenyl-N-carbäthoxy-glycyl]-glycyl-glycin-äthylesters beschriebene Verbindung ist vielleicht als Carbonyl-[N-phenyl-glycinäthylester]-glycylglycin-äthylester $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ aufzufassen (vgl. WESSELY, KEMM, MAYER, *H.* 180, 64).

Anilin-N.N-diessigsäure, Phenyliminodiessigsäure $C_{10}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ (H 480; E I 265). Krystalle (aus Äther). F: 150° (REISSERT, HÄNDELER, *B.* 57, 993). — Gibt beim Kochen mit Eisen(II)-sulfat und verd. Schwefelsäure Dimethylanilin (KALLE & Co., D.R.P. 375463; *C.* 1924 I, 966; *Frdl.* 14, 400).

Monoamid $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* In geringer Menge beim Kochen von N-Formyl-methylendianilin (S. 137) mit Kaliumcyanid-Lösung, neben anderen Verbindungen (REISSERT, HÄNDELER, *B.* 57, 993). — F: 217°. Sehr schwer löslich in Benzol, Alkohol, Aceton und Wasser, löslich in kalter Sodalösung.

Glykolsäure-anilid, Oxyacetanilid $C_8H_9O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$ (H 481; E I 265). F: 91,3° (ANDREWS, LYNN, JOHNSTON, *Am. Soc.* 48, 1286). Molekularwärme von festem Oxyacetanilid zwischen 25° (43,6 cal) und dem Schmelzpunkt (59,2 cal) und von flüssigem Oxyacetanilid zwischen dem Schmelzpunkt (70,7 cal) und 140°: A., L., J. Schmelzwärme: 5,080 kcal/Mol (A., L., J.).

Verbindungen $C_{16}H_{12}N_2Cl_2$ und $C_{16}H_{13}N_2Cl_3$. Die H 12, 481 beschriebenen Verbindungen $C_{16}H_{12}N_2Cl_2$ und $C_{16}H_{13}N_2Cl_3$ sind als 3-Chlor-4-anilino-2-chlormethyl-chinolin bzw. dessen Hydrochlorid erkannt (v. BRAUN, HEYMONS, *B.* 63 [1930], 3193).

Verbindung $C_{16}H_{15}N_2Cl$. Die H 12, 481 beschriebene Verbindung ist als 3-Chlor-4-anilino-chinaldin $C_{16}H_{13}N_2Cl$ erkannt (v. BRAUN, HEYMONS, *B.* 63 [1930], 3197).

2-Chlor-phenoxyessigsäure-anilid $C_{14}H_{12}O_2NCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 2-Chlor-phenoxyessigsäure-chlorid und Anilin in Benzol (MINTON, STEPHEN, *Soc.* 121, 1601). — Nadeln (aus Alkohol). F: 121°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

4-Chlor-phenoxyessigsäure-anilid $C_{14}H_{12}O_2NCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MINTON, STEPHEN, *Soc.* 121, 1601). — Nadeln (aus Alkohol). F: 125°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

2-Nitro-phenoxyessigsäure-anilid $C_{14}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 2-Nitro-phenoxyessigsäure-chlorid und Anilin (MINTON, STEPHEN, *Soc.* 121, 1594). — Gelbe Blättchen. F: 118,5°. — Wird durch siedende Natronlauge leicht verseift.

3-Nitro-phenoxyessigsäure-anilid $C_{14}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MINTON, STEPHEN, *Soc.* 121, 1594). — Nadeln. F: 125°. — Wird durch siedende Natronlauge leicht verseift.

4-Nitro-phenoxyessigsäure-anilid $C_{14}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (H 482). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MINTON, STEPHEN, *Soc.* **121**, 1594). — Gelbe Blättchen. F: 170°. — Wird durch siedende Natronlauge leicht verseift.

o-Tolyloxyessigsäure-anilid, o-Kresoxyessigsäure-anilid $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (H 482). *B.* Aus o-Tolyloxyessigsäure-chlorid und Anilin in Benzol (HIGGINBOTHAM, STEPHEN, *Soc.* **117**, 1540). — F: 108,5°. Leicht löslich in Alkohol. — Wird durch siedende Salzsäure leicht hydrolysiert.

6-Nitro-2-methyl-phenoxyessigsäure-anilid $C_{15}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Nitro-2-methyl-phenoxyessigsäure-chlorid und Anilin (MINTON, STEPHEN, *Soc.* **121**, 1596). — Nadeln (aus Alkohol). F: 101°. In der Kälte schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Wird durch siedende Natronlauge verseift.

m-Tolyloxyessigsäure-anilid, m-Kresoxyessigsäure-anilid $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (H 482). *B.* Aus m-Tolyloxyessigsäure-chlorid und Anilin in Benzol (HIGGINBOTHAM, STEPHEN, *Soc.* **117**, 1540). — Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Wird durch siedende Salzsäure leicht hydrolysiert.

6-Nitro-3-methyl-phenoxyessigsäure-anilid $C_{15}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Nitro-3-methyl-phenoxyessigsäure-chlorid und Anilin (MINTON, STEPHEN, *Soc.* **121**, 1595). — Blättchen (aus Alkohol). F: 202°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Wird beim Kochen mit verd. Natronlauge nur langsam verseift.

p-Tolyloxyessigsäure-anilid, p-Kresoxyessigsäure-anilid $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (H 482). *B.* Aus p-Tolyloxyessigsäure-chlorid und Anilin in Benzol (HIGGINBOTHAM, STEPHEN, *Soc.* **117**, 1540). — Schwer löslich in Alkohol. — Wird durch siedende Salzsäure leicht hydrolysiert.

2-Nitro-4-methyl-phenoxyessigsäure-anilid $C_{15}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Nitro-4-methyl-phenoxyessigsäure-chlorid und Anilin (MINTON, STEPHEN, *Soc.* **121**, 1595). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 116,5°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Wird beim Kochen mit verd. Natronlauge nur langsam verseift.

3-Nitro-4-methyl-phenoxyessigsäure-anilid $C_{15}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MINTON, STEPHEN, *Soc.* **121**. 1596). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 124,5°. Fast unlöslich in kalten organischen Lösungsmitteln, leicht löslich beim Erhitzen. — Wird durch heiße verdünnte Natronlauge langsam verseift.

Chloracetoxy-essigsäure-anilid, Chloracetyl-glykolsäure-anilid $C_{10}H_{10}O_3NCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Cl$. Blättchen. F: 119° (BLAISE, MONTAGNE, *C. r.* **174**, 1174).

Diglykolsäure-monoanilid, Diglykolanilidsäure $C_{10}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 483). Liefert beim Kochen mit Acetylchlorid Diglykolsäureanil (H **27**, 249) (ANSCHÜTZ, BIERNAUX, *A.* **273** [1893], 66; A., JAEGER, *B.* **55**, 674).

Diglykolsäure-methylester-anilid, Diglykolanilidsäure-methylester $C_{11}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus „Diglykolmethylidsäurechlorid" (E II **3**, 173) und Anilin in Chloroform (ANSCHÜTZ, JAEGER, *B.* **55**, 677). — Hellgelbes Öl. Kp_{13}: 175—180°[1]).

Neutraler Schwefligsäureester des Glykolsäureanilids $C_{16}H_{16}O_5N_2S = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O)_2SO$. *B.* Beim Behandeln von Glykoloylchlorid-O-sulfinsäurechlorid (E II **3**, 173) mit Anilin in absol. Äther (BLAISE, MONTAGNE, *C. r.* **174**, 1173). Bei der Einw. von Thionylchlorid auf Glykolsäureanilid (B., M., *C. r.* **174**, 1174). Aus Glykolsäureanilid und Glykoloylchlorid-O-sulfinsäurechlorid (B., M., *C. r.* **174**, 1174). — Krystalle. F: 140—141°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol. — Gibt beim Erwärmen an der Luft ohne Ausschluß von Feuchtigkeit Schwefeldioxyd ab. Liefert beim Eindampfen mit wenig Wasser Glykolsäureanilid.

Benzylsulfonessigsäure-anilid $C_{15}H_{15}O_3NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylsulfonessigsäure-chlorid und Anilin in Benzol (LESSER, MEHRLÄNDER, *B.* **56**, 1648). Aus Benzylsulfonessigsäure-azid und Anilin in Äther (CURTIUS, JEREMIAS, *J. pr.* [2] **112**, 115). — Prismen (aus Alkohol oder Benzol). F: 171° (L., M.), 170° (C., J.). Schwer löslich in Wasser, Äther und Ligroin, leicht in heißem Alkohol, heißem Benzol und Chloroform (C., J.).

Benzyliden-bis-[thioglykolsäure-anilid] $C_{23}H_{22}O_2N_2S_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S)_2CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Thioglykolsäure-anilid mit Benzaldehyd in Eisessig (ANDREASCH, *M.* **49**, 127). — Nadeln (aus Alkohol). F: 178°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, löslich in warmem Äther, Eisessig und Aceton.

---

[1]) Im Original wird irrtümlich Kp: 175—180° angegeben.

[Aminoformyl-mercaptoessigsäure]-anilid, [Carbaminyl-thioglykolsäure]-anilid $C_9H_{10}O_2N_2S$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CO\cdot NH_2$ (H 485)[1]). 100 cm³ Wasser lösen bei 100° ca. 10 g, bei 20° weniger als 1 g (WILLARD, HALL, *Am. Soc.* **44**, 2220). Leicht löslich in Aceton (W., H., *Am. Soc.* **44**, 2220). — Fällt Kupfer, Blei Quecksilber, Cadmium, Wismut und Antimon quantitativ aus schwach essigsaurer Lösung (W., H., *Am. Soc.* **44**, 2253). Verwendung zur gravimetrischen Bestimmung von Kobalt: W., H., *Am. Soc.* **44**, 2226, 2251; CUVELIER, *Natuurw. Tijdsch.* **11** [1929], 131; *C.* **1930** I, 412; von Antimon: LASSIEUR, *C. r.* **176**, 1221. Anwendung zur Trennung des Kupfers und des Kobalts von anderen Metallen: W., H., *Am. Soc.* **44**, 2221, 2226, 2239, 2253. Zur analytischen Verwendung vgl. a. F. J. WELCHER, Organic analytical reagents, Bd. IV [New York 1948], S. 136.

N-Glykoloyl-thiocarbanilsäure-O-äthylester $C_{11}H_{13}O_3NS$ = $C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_2\cdot OH)\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. Vgl. 3-Phenyl-2-äthoxy-2-mercapto-oxazolidon-(4), E I **27**, 303.

N-Mercaptoacetyl-thiocarbanilsäure-O-äthylester $C_{11}H_{13}O_2NS_2$ = $C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_2\cdot SH)\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. Vgl. 3-Phenyl-2-äthoxy-2-mercapto-thiazolidon-(4), E I **27**, 310.

Kupplungsprodukte aus Anilin und Oxypropionsäuren und weiteren Oxy-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

α-Anilino-propionsäure-amid $C_9H_{12}ON_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$ (H 488). *B.* Neben α-Anilino-propionsäure-anilid beim Erhitzen äquimolekularer Mengen α-Chlor-propionsäure-amid, Anilin und Natriumacetat auf 133° (DUBSKY, *B.* **54**, 2676). — Fast unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther, leicht löslich in Chloroform, Alkohol und heißem Wasser.

dl-Milchsäure-anilid $C_9H_{11}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ (H 490; E I 267). *B.* Beim Kochen von Acetyl-dl-milchsäure-anilid mit alkoh. Kalilauge (PASSERINI, *G.* **54**, 534).

Rechtsdrehendes α-[α-Naphthoxy]-propionsäure-anilid, Anilid der rechtsdrehenden O-α-Naphthyl-milchsäure $C_{19}H_{17}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus dem Chlorid der rechtsdrehenden O-α-Naphthyl-milchsäure und Anilin in Äther (FOURNEAU, BALACEANO, *Bl.* [4] **37**, 1616). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 205°. $[\alpha]_D^{20}$: +150° (Aceton; c = 0,5). Löslich in Chloroform, heißem Alkohol und in Aceton, unlöslich in Äther und Petroläther.

Linksdrehendes α-[α-Naphthoxy]-propionsäure-anilid, Anilid der linksdrehenden O-α-Naphthyl-milchsäure $C_{19}H_{17}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot C_{10}H_7$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (FOURNEAU, BALACEANO, *Bl.* [4] **37**, 1616). — Nadeln (aus Alkohol). $[\alpha]_D^{20}$: —150° (Aceton; c = 0,5).

Inaktives α-[α-Naphthoxy]-propionsäure-anilid, O-α-Naphthyl-dl-milchsäure-anilid $C_{19}H_{17}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot C_{10}H_7$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (FOURNEAU, BALACEANO, *Bl.* [4] **37**, 1605). Entsteht auch beim Vermischen gleicher Teile der aktiven Verbindungen (F., B., *Bl.* [4] **37**, 1616). — Blättchen (aus Alkohol). F: 173°. Schwer löslich in kaltem, löslich in heißem Alkohol, Aceton und Chloroform, unlöslich in Äther.

Rechtsdrehendes α-[4-Nitro-naphthyl-(1)-oxy]-propionsäure-anilid, Anilid der rechtsdrehenden O-[4-Nitro-naphthyl-(1)]-milchsäure $C_{19}H_{16}O_4N_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot NO_2$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 215° (FOURNEAU, BALACEANO, *Bl.* [4] **37**, 1621). $[\alpha]_D^{20}$: +83,3° (Aceton; c = 0,5). Löslich in Chloroform, Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther.

Linksdrehendes α-[4-Nitro-naphthyl-(1)-oxy]-propionsäure-anilid, Anilid der linksdrehenden O-[4-Nitro-naphthyl-(1)]-milchsäure $C_{19}H_{16}O_4N_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot NO_2$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 215° (FOURNEAU, BALACEANO, *Bl.* [4] **37**, 1621). $[\alpha]_D^{20}$: —83,3° (Aceton; c = 0,5).

Inaktives α-[4-Nitro-naphthyl-(1)-oxy]-propionsäure-anilid, O-[4-Nitro-naphthyl-(1)]-dl-milchsäure-anilid $C_{19}H_{16}O_4N_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot NO_2$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 186° (FOURNEAU, BALACEANO, *Bl.* [4] **37**, 1609, 1622). Löslich in Chloroform, Aceton, Eisessig und Essigester, schwer löslich in Benzol und Methanol, unlöslich in Äther und Petroläther.

Rechtsdrehendes α-[1-Nitro-naphthyl-(2)-oxy]-propionsäure-anilid, Anilid der linksdrehenden O-[1-Nitro-naphthyl-(2)]-milchsäure $C_{19}H_{16}O_4N_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot NO_2$. Gelbgrüne Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 205° (FOURNEAU, BALACEANO, *Bl.* [4] **37**, 1625). $[\alpha]_D^{20}$: +123,3° (Chloroform; c = 0,5).

[1]) Wird in der Literatur fälschlich als „Phenylthiohydantoinsäure" bezeichnet; die wahre Phenylthiohydantoinsäure ist H **12**, 405 abgehandelt.

Linksdrehendes α-[1-Nitro-naphthyl-(2)-oxy]-propionsäure-anilid, Anilid der rechtsdrehenden O-[1-Nitro-naphthyl-(2)]-milchsäure $C_{19}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot NO_2$. Gelbgrüne Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 205° (FOURNEAU, BALACEANO, *Bl.* [4] **37**, 1625). $[\alpha]_D^{20}$: —123,3° (Chloroform; c = 0,5). Löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Petroläther. — Zersetzt sich am Licht.

Inaktives α-[1-Nitro-naphthyl-(2)-oxy]-propionsäure-anilid, O-[1-Nitro-naphthyl-(2)]-dl-milchsäure-anilid $C_{19}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot NO_2$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 171° (FOURNEAU, BALACEANO, *Bl.* [4] **37**, 1613, 1625). Löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol, Aceton und Eisessig, unlöslich in Äther und Petroläther. — Zersetzt sich am Licht.

Inaktives α-Acetoxy-propionsäure-anilid, Acetyl-dl-milchsäure-anilid $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Phenylisocyanid mit Acetaldehyd in Gegenwart von Essigsäure (PASSERINI, *G.* **54**, 534). — Nadeln (aus Benzol). F: 122°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge dl-Milchsäure-anilid und Essigsäure.

Inaktives α-[α-Chlor-propionyloxy]-propionsäure-anilid, [α-Chlor-propionyl]-dl-milchsäure-anilid $C_{12}H_{14}O_3NCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CHCl \cdot CH_3$. F: 116,5° (BLAISE, MONTAGNE, *C. r.* **174**, 1555).

β.β.β-Trichlor-milchsäure-anilid $C_9H_8O_2NCl_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$. *B.* Aus Phenylisocyanid und Chloralhydrat in Äther unter Kühlung (PASSERINI, *G.* **52** I, 433). — Tafeln (aus Chloroform), Nadeln (aus Wasser). F: 147°. Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei längerem Erwärmen mit überschüssiger Salzsäure auf 80—100° β.β.β-Trichlor-milchsäure. Wird durch Alkalilauge und Alkalicarbonat-Lösung zersetzt.

Inaktives S-Aminoformyl-thiomilchsäure-anilid $C_{10}H_{12}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot S \cdot CO \cdot NH_2$ (H 492). *B.* Aus dem Kaliumsalz der inaktiven S-Cyan-thiomilchsäure und Anilinhydrochlorid in Wasser (FREDGA, *J. pr.* [2] **123**, 118).

β-Anilino-propionsäure $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 492). *B.* Als Hauptprodukt bei 3-tägiger Ultraviolett-Bestrahlung von Acrylsäure und Anilin in Toluol (STOERMER, ROBERT, *B.* **55**, 1037).

Äthylester, [β-Carbäthoxy-äthyl]-anilin $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 493). *B.* Beim Erhitzen von β-Brom-propionsäure-äthylester mit Anilin zunächst auf 70° bis 80°, dann auf 110—120° (THAYER, MCELVAIN, *Am. Soc.* **49**, 2864). — Kp_{30}: 185—186° (STOERMER, ROBERT, *B.* **55**, 1037); Kp_2: 133—135° (TH., MCE.). D_{20}^{20}: 1,0709 (TH., MCE.). n_D^{20}: 1,5315 (TH., MCE.). — Gibt mit salpetriger Säure eine ölige Nitroso-Verbindung (ST., R.). — $C_{11}H_{15}O_2N + HCl$. F: 98—99° (TH., MCE.; vgl. ST., R.).

Anilin-N.N-di-[β-propionsäure]-diäthylester, β.β'-Phenylimino-dipropionsäure-diäthylester, Bis-[β-carbäthoxy-äthyl]-anilin $C_{16}H_{23}O_4N = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei längerem Erhitzen von β-Anilino-propionsäure-äthylester mit β-Brom-propionsäure-äthylester auf 110—120° (THAYER, MCELVAIN, *Am. Soc.* **49**, 2865). — Kp_2: 182—184°. D_{20}^{20}: 1,0948. n_D^{20}: 1,5176.

β.β'-Thio-di-propionsäure-dianilid, Thiodihydracrylsäure-dianilid $C_{18}H_{20}O_2N_2S = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2S$. *B.* Beim Kochen von β.β'-Thio-di-propionsäure mit Anilin (BENNETT, SCORAH, *Soc.* **1927**, 196). — Krystalle (aus Toluol). F: 163,5°.

N-[β-Mercapto-propionyl]-thiocarbanilsäure-O-äthylester $C_{12}H_{15}O_2NS_2 = HS \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$. Vgl. 3-Phenyl-2-äthoxy-2-mercapto-4-oxo-tetrahydro-1.3-thiazin, E I **27**, 312.

α-Anilino-buttersäure $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$ (H 493). F: 140° (BACKER, DE BOER, *R.* **43**, 426).

α-Anilino-buttersäure-äthylester $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 493). *B.* Beim Erhitzen von α-Brom-buttersäure-äthylester mit einer 40%igen Lösung von neutralem Anilinsulfit (BACKER, DE BOER, *R.* **43**, 426). — F: 26—27°. Kp: 270—276°.

β-Anilino-buttersäure $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (vgl. H 495). *B.* Als Hauptprodukt bei 3-tägiger Ultraviolett-Bestrahlung von Crotonsäure und Anilin in Benzol (STOERMER, ROBERT, *B.* **55**, 1035). — Zähes Öl. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther. — Zerfällt bei der Vakuumdestillation in Anilin und Crotonsäure. Läßt sich leicht verestern.

β-Anilino-buttersäure-äthylester $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Hydrierung von β-Phenylimino-buttersäure-äthylester bei Gegenwart von kolloidem Platin in Alkohol (SKITA, WULFF, *A.* **453**, 210). Das Hydrochlorid bildet sich beim Abdampfen von β-Anilino-buttersäure-hydrochlorid mit Alkohol (STOERMER, ROBERT, *B.* **55**, 1035). — Gelbliches Öl. Kp_{17}: 149—152° (SK., W.); Kp_{13}: 154—156° (ST., R.). — $C_{12}H_{17}O_2N + HCl$.

Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 174—175° (SK., W.), 173° (ST., R.). Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und anderen Lösungsmitteln (ST., R.). Färbt sich an der Luft rot (ST., R.). Schmeckt scharf brennend; die gepulverte Substanz reizt stark zum Niesen (ST., R.).

α(oder β)-Anilino-isobuttersäure vom Schmelzpunkt 184—185° $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ s. u.

α-Oxy-isobuttersäure-anilid, Dimethylglykolsäure-anilid $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$ (H 496). *B.* Beim Behandeln von α-Oxy-isobuttersäure-anhydrosulfit (E II 3, 223) mit Anilin (BLAISE, MONTAGNE, *C. r.* 174, 1554). Beim Kochen von α-Acetoxy- oder α-Salicoyloxy-isobuttersäure-anilid mit alkoh. Kalilauge (PASSERINI, *G.* 51 II, 184; 54, 532).

α-Acetoxy-isobuttersäure-anilid $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Aufbewahren von Phenylisocyanid mit Aceton und Eisessig (PASSERINI, *G.* 51 II, 183). — Nadeln (aus Benzin). F: 107—108° (P.), 100° (BLAISE, HERZOG, *C. r.* 184, 1332). — Gibt bei kurzem Kochen mit alkoh. Kalilauge α-Oxy-isobuttersäure-anilid (P.).

α-[α-Chlor-isobutyryloxy]-isobuttersäure-anilid $C_{14}H_{18}O_3NCl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CCl(CH_3)_2$. F: 115° (BLAISE, MONTAGNE, *C. r.* 174, 1555).

α-Salicoyloxy-isobuttersäure-anilid $C_{17}H_{17}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Aufbewahren von Phenylisocyanid mit Salicylsäure in Aceton (PASSERINI, *G.* 54, 531). — Krystalle (aus Alkohol). F: 118—119°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge α-Oxy-isobuttersäure-anilid und Salicylsäure.

β-Chlor-α-oxy-isobuttersäure-anilid $C_{10}H_{12}O_2NCl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)(CH_2Cl)\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von β-Chlor-α-acetoxy-isobuttersäure-anilid oder β-Chlor-α-benzoyloxy-isobuttersäure-anilid mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (PASSERINI, *G.* 54, 532, 533). — Krystallinisch. F: 110°.

β-Chlor-α-acetoxy-isobuttersäure-anilid $C_{12}H_{14}O_3NCl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)(CH_2Cl)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Phenylisocyanid mit Chloraceton und Essigsäure in Äther (PASSERINI, *G.* 54, 532). — Wurde nicht krystallisiert erhalten. — Liefert beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure β-Chlor-α-oxy-isobuttersäure-anilid und Essigsäure.

β-Chlor-α-benzoyloxy-isobuttersäure-anilid $C_{17}H_{16}O_3NCl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)(CH_2Cl)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (PASSERINI, *G.* 54, 532). — Nadeln (aus Äther). F: 97—99°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure β-Chlor-α-oxy-isobuttersäure-anilid und Benzoesäure.

β.β-Dichlor-α-oxy-isobuttersäure-anilid $C_{10}H_{11}O_2NCl_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)(CHCl_2)\cdot OH$. *B.* Aus Phenylisocyanid und α.α-Dichlor-aceton in Wasser (PASSERINI, *G.* 54, 539). — Prismen (aus Chloroform). F: 132—133°. — Liefert beim Erhitzen mit 50%iger Salzsäure im Rohr auf 100° β.β-Dichlor-α-oxy-isobuttersäure und Anilin.

α(oder β)-Anilino-isobuttersäure vom Schmelzpunkt 184—185° $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (H 495). *B.* Beim Kochen von α(oder β)-Anilino-isobuttersäure-anilid (F: 155—157°) (S. 294) mit konz. Salzsäure (BANTI, *G.* 59, 823). Entsteht beim Behandeln von Anilin mit überschüssigem 1.1.1-Trichlor-2-methyl-propanol-(2) und Kaliumhydroxyd in Alkohol (B.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 185°. Löslich in Kalilauge und Salzsäure.

β.β.γ-Trichlor-α-oxy-n-valeriansäure-anilid $C_{11}H_{12}O_2NCl_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CCl_2\cdot CHCl\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Butyrchloralhydrat mit Phenylisocyanid in Äther (PASSERINI, *G.* 52 I, 435). — Tafeln (aus Benzol). F: 156—158°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Chloroform, Benzol und Alkohol. — Liefert bei längerem Erwärmen mit überschüssiger Salzsäure auf 80—100° β.β.γ-Trichlor-α-oxy-n-valeriansäure.

α-Oxy-α-methyl-buttersäure-anilid, Methyläthylglykolsäure-anilid $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(OH)(CH_3)\cdot C_2H_5$ (H 497). *B.* Bei kurzem Kochen von α-Acetoxy-α-methyl-buttersäure-anilid mit alkoh. Kalilauge (PASSERINI, *G.* 54, 533). — Tafeln (aus Alkohol), Nadeln (aus Benzol). F: 114°. — Liefert bei längerem Kochen mit alkoh. Kalilauge α-Oxy-α-methyl-buttersäure und Anilin.

α-Acetoxy-α-methyl-buttersäure-anilid $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Phenylisocyanid mit Methyläthylketon in Essigsäure (PASSERINI, *G.* 54, 533). — Krystalle (aus Wasser). F: 71°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei kurzem Kochen mit alkoh. Kalilauge α-Oxy-α-methyl-buttersäure-anilid und Essigsäure.

11-Oxy-undecan-carbonsäure-(1)-anilid, λ-Oxy-laurinsäure-anilid, Sabinsäure-anilid $C_{18}H_{29}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_{11}\cdot OH$. Prismen (aus Petroläther). F: 87° (BHATTACHARYA, SALETORE, SIMONSEN, *Soc.* 1928, 2680).

λ-Oxy-stearinsäure-anilid $C_{24}H_{41}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot[CH_2]_{10}\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von λ-Oxy-stearinsäure mit Anilin (THOMS, DECKERT, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **31**, 24; *C.* **1921** I, 489). — Nadeln. F: 119°.

β-Chloracetylanilino-acrylsäure-äthylester $C_{13}H_{14}O_3NCl = C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_2Cl)\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht bisweilen neben γ-Chlor-α-phenyliminomethyl-acetessigsäure-äthylester bei allmählichem Zusatz von Chloracetylchlorid zu β-Anilino-acrylsäure-äthylester (S. 266) in Pyridin + absol. Äther (BENARY, KONRAD, *B.* **56**, 46). — Prismen (aus Aceton). F: 136° bis 137°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Aceton, unlöslich in Benzol. Löst sich nicht in wäßr. Alkalilauge und siedender 10%iger Schwefelsäure. — Durch Einw. von kalter alkoholischer Kalilauge entsteht β-Anilino-acrylsäure-äthylester, beim Aufbewahren mit alkoh. Salzsäure Anilin.

β-[N-Aminoformyl-anilino]-acrylsäure, β-Phenylureido-acrylsäure $C_{10}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot NH_2)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ (H 500). Ist als β-[ω-Phenyl-ureido]-acrylsäure $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ (S. 214) zu formulieren; zur Konstitution des Ausgangsmaterials vgl. BACHSTEZ, *B.* **64** [1931], 2684.

Cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1)-anilid, 1-Oxy-hexahydrobenzoesäure-anilid $C_{13}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot(HO)C\!<\!\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}\!>\!CH_2$. *B.* Aus 1-Benzoyloxy-cyclohexan-carbonsäure-(1)-anilid bei kurzem Kochen mit alkoh. Kalilauge (PASSERINI, *G.* **53**, 414). — Krystalle (aus Alkohol). F: 174—175°. — Liefert bei längerem Kochen mit alkoh. Kalilauge Cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1).

1-Benzoyloxy-cyclohexan-carbonsäure-(1)-anilid $C_{20}H_{21}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_{10}\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von Cyclohexanon mit Phenylisocyanid und Benzoesäure in Äther (PASSERINI, *G.* **53**, 413, 414 Anm.). — Ist dimorph. Krystalle (aus Benzol) vom Schmelzpunkt 134—135°, die beim Erhitzen auf 137° oder bei 4-stdg. Kochen in Benzol in Nadeln vom Schmelzpunkt 155—156° übergehen. Die bei 155—156° schmelzende Modifikation läßt sich auch durch Animpfen ihrer Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln mit Krystallen der bei 134—135° schmelzenden Modifikation nicht in diese überführen.

2-Methyl-cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1)-anilid, 1-Oxy-hexahydro-o-toluylsäure-anilid $C_{14}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot(HO)C\!<\!\begin{smallmatrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\ CH_2\text{———}CH_2\end{smallmatrix}\!>\!CH_2$. *B.* Bei kurzem Kochen von 1-Benzoyloxy-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-anilid (F: 158—159°) mit alkoh. Kalilauge (PASSERINI, *G.* **53**, 415). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144—146°. — Liefert bei längerem Kochen mit alkoh. Kalilauge 2-Methyl-cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1) (F: 108—110°).

1-Benzoyloxy-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-anilid $C_{21}H_{23}O_3N = \begin{smallmatrix}C_6H_5\cdot NH\cdot CO\\ C_6H_5\cdot CO\cdot O\end{smallmatrix}\!>\!C\!<\!\begin{smallmatrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\ CH_2\text{———}CH_2\end{smallmatrix}\!>\!CH_2$. *B.* Beim Behandeln von Phenylisocyanid mit 1-Methyl-cyclohexanon-(2) und Benzoesäure in Äther (PASSERINI, *G.* **53**, 414). — Nadeln (aus Benzol). F: 158—159°. Ziemlich schwer löslich in Äther, leicht in anderen organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei kurzem Kochen mit alkoh. Kalilauge 2-Methyl-cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1)-anilid (F: 144—146°).

3-Methyl-cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1)-anilid, 1-Oxy-hexahydro-m-toluylsäure-anilid $C_{14}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot(HO)C\!<\!\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\ CH_2\text{———}CH_2\end{smallmatrix}\!>\!CH_2$. *B.* Aus den 1-Benzoyloxy-3-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-aniliden vom Schmelzpunkt 65° und 172—174° bei kurzem Kochen mit alkoh. Kalilauge (PASSERINI, *G.* **53**, 416). — Tafeln (aus Alkohol). F: 142° bis 143°. — Liefert bei längerem Kochen mit alkoh. Kalilauge 3-Methyl-cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1) (F: 25—27°).

1-Benzoyloxy-3-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-anilid $C_{21}H_{23}O_3N = \begin{smallmatrix}C_6H_5\cdot NH\cdot CO\\ C_6H_5\cdot CO\cdot O\end{smallmatrix}\!>\!C\!<\!\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\ CH_2\text{———}CH_2\end{smallmatrix}\!>\!CH_2$.

a) Bei 65° schmelzende Form. *B.* Bei längerem Behandeln von nicht näher definiertem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) mit Phenylisocyanid und Benzoesäure in Äther (PASSERINI, *G.* **53**, 415). — Krystalle (aus Alkohol). F: 65°. — Liefert bei kurzem Kochen mit alkoh. Kalilauge 3-Methyl-cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1)-anilid (F: 142—143°).

b) Bei 172—174° schmelzende Form. *B.* Beim Erwärmen der bei 65° schmelzenden Form auf 80° (PASSERINI, *G.* **53**, 416). — Krystalle (aus Äther). F: 172—174°. — Geht beim Umlösen aus Alkohol in die bei 65° schmelzende Form über. Gibt bei kurzem Kochen mit alkoh. Kalilauge 3-Methyl-cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1)-anilid (F: 142—143°).

4-Methyl-cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1)-anilid, 1-Oxy-hexahydro-p-toluylsäure-anilid $C_{14}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot(HO)C\!<\!\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}\!>\!CH\cdot CH_3$. *B.* Bei kurzem Kochen

von 1-Benzoyloxy-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-anilid (F: 160—162°) mit alkoh. Kalilauge (PASSERINI, *G.* **58**, 417). — Krystalle (aus Alkohol). F: 145—147°. — Liefert bei längerem Kochen mit alkoh. Kalilauge 4-Methyl-cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1) (F: 80—81°).

1-Benzoyloxy-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-anilid $C_{21}H_{23}O_3N$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot NH\cdot CO}{C_6H_5\cdot CO\cdot O}{>}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}{>}CH\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 1-Methyl-cyclohexanon-(4) mit Phenylisocyanid und Benzoesäure in Äther (PASSERINI, *G.* **58**, 417). — Nadeln (aus Benzol). F: 160—162°. — Liefert bei kurzem Kochen mit alkoh. Kalilauge 4-Methyl-cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1)-anilid (F: 145—147°).

Anilid einer p-Menthanol-(3)-carbonsäure-(3) $C_{17}H_{25}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot (HO)C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH(C_3H_7)\cdot CH_2}{>}CH_2$. *B.* Neben geringen Mengen einer isomeren Verbindung $C_{17}H_{25}O_2N$ vom Schmelzpunkt 134—136° beim Behandeln von Pernitroso-l-menthon mit Phenylisocyanid in Äther (PASSERINI, *G.* **55**, 724). — Nadeln (aus Alkohol). F: 166—168°. $[\alpha]_D^{16}$: + 62,6° (Alkohol; c = 3). Ziemlich beständig gegen Alkalilauge. — Gibt beim Erwärmen mit Kaliumdichromat in schwefelsaurer Lösung l-Menthon. Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 120—130° p-Menthanol-(3)-carbonsäure-(3) (E II **10**, 13).

[2-Oxy-benzoesäure]-anilid, Salicylsäure-anilid, Salicylanilid $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$ (H 500; E I 268). *B.* Aus Salicylsäure und Aluminiumanilid in Anilin bei 100° (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 347607; *C.* **1922** II, 1141; *Frdl.* **14**, 471). Beim Erwärmen von Anisol mit Phenylisocyanat in Gegenwart von Zirkonium(IV)-chlorid auf dem Wasserbad (KRISHNAMURTI, *C.* **1929** I, 2156). Beim Behandeln von 2-Oxy-benzophenon-β-oxim (E II 8, 182) mit Phosphorpentachlorid in absol. Äther (MEISENHEIMER, MEIS, *B.* **57**, 296). — F: 136° bis 137° (KR.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *Soc.* **1927**, 2715. — Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung: FRANCIS, *Am. Soc.* **48**, 1635. Gibt mit Paraformaldehyd in konz. Schwefelsäure 5.5′-Methylen-disalicylsäure-dianilid (S. 264) (DURAND & HUGUENIN, D.R.P. 370468; *Frdl.* **14**, 731).

[2-Acetoxy-benzoesäure]-anilid, Acetylsalicylsäure-anilid $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 501). Liefert beim Kochen mit Dischwefeldichlorid in Benzol 4.4′-Diacetoxy-diphenyltrisulfid-dicarbonsäure-(3.3′)-dianilid(?) (S. 261) (NAIK, PATEL, *J. indian chem. Soc.* **1**, 35; *C.* **1925** I, 487).

Salicylsäure-O-essigsäure-dianilid $C_{21}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Salicylsäure-O-essigsäure-dichlorid und Anilin in Benzol (ROSENMUND, ZETZSCHE, *B.* **56**, 1487). — Krystalle (aus Alkohol). F: 171—172°.

Diphenyläther-dicarbonsäure-(2.2′)-dianilid, Disalicylsäure-dianilid $C_{26}H_{20}O_3N_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4)_2O$. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von Diphenyläther-dicarbonsäure-(2.2′)-dichlorid in Acetylentetrachlorid mit Anilin in Chloroform (ANSCHÜTZ, CLAASEN, *B.* **55**, 686). — Blättchen (aus Alkohol). F: 194—195°. Unlöslich in Chloroform, löslich in Alkohol und siedendem Acetylentetrachlorid.

Acetylsalicoyl-salicylsäure-anilid $C_{22}H_{17}O_5N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetylsalicoyl-salicylsäure-chlorid und Anilin in Äther (ANSCHÜTZ, RIEPENKRÖGER, *A.* **439**, 5). Beim Erwärmen von Salicoylsalicylsäure-anilid mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure (A., R.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 140—141°.

[5-Nitro-2-methoxy-benzoesäure]-anilid $C_{14}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 5-Nitro-2-methoxy-benzophenonoxim mit Phosphorpentachlorid in Äther (MEISENHEIMER, ZIMMERMANN, v. KUMMER, *A.* **446**, 219). Beim Kochen von [6-Chlor-3-nitro-benzoesäure]-anilid in Benzol mit Natriummethylat-Lösung (M., Z., v. K.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 195—196°.

[2-Mercapto-benzoesäure]-anilid, Thiosalicylsäure-anilid $C_{13}H_{11}ONS = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot SH$. *B.* Beim Kochen von Diphenyldisulfid-dicarbonsäure-(2.2′)-dianilid mit Zinkstaub in siedendem Eisessig oder mit 33%iger Natronlauge (REISSERT, MANNS, *B.* **61**, 1312). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 110°. — Liefert mit Benzoylchlorid und Natronlauge [2-Benzoylmercapto-benzoesäure]-anilid und [2-Benzoylmercapto-benzoesäure]-benzoylanilid (S. 257); beim Kochen des Natriumsalzes mit Benzoylchlorid in Benzol entsteht nur [2-Benzoylmercapto-benzoesäure]-anilid (R., M., *B.* **61**, 1316).

[2-Benzoylmercapto-benzoesäure]-anilid, Benzoylthiosalicylsäure-anilid $C_{20}H_{15}O_2NS = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Benzol). F: 140° (REISSERT, MANNS, *B.* **61**, 1316). Löslich in Alkohol.

Diphenyldisulfid-dicarbonsäure-(2.2′)-dianilid, Dithiosalicylsäure-dianilid, „2.2′-Dithiobenzanilid“ $C_{26}H_{20}O_2N_2S_2 = [C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot S—]_2$. *B.* Beim Behandeln von Diphenyldisulfid-dicarbonsäure-(2.2′)-dichlorid mit kaltem Anilin oder beim Kochen von

Diphenyldisulfid-dicarbonsäure-(2.2′) mit Anilin (REISSERT, MANNS, *B.* **61**, 1312). Beim Kochen von Benzoylendisulfid $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{S}>S$ mit Anilin (SMILES, MCCLELLAND, *Soc.* **121**, 90). — Nadeln (aus Eisessig). F: 243° (MCCL., WARREN, JACKSON, *Soc.* **1929**, 1586; R., M.). — Beim Kochen mit Zinkstaub in Eisessig entsteht [2-Mercapto-benzoesäure]-anilid, beim Kochen mit 33%iger Natronlauge außerdem eine in Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 135° ($C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot SO_2H$?) und ölige Produkte (R., M.).

[2-Benzoylmercapto-benzoesäure]-benzoylanilid, S.N-Dibenzoyl-thiosalicylsäure-anilid $C_{27}H_{19}O_3NS = C_6H_5\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von [2-Mercapto-benzoesäure]-anilid mit Benzoylchlorid und Natronlauge, neben [2-Benzoylmercapto-benzoesäure]-anilid (REISSERT, MANNS, *B.* **61**, 1316). — Nadeln (aus Xylol). F: 164°.

[3-Acetoxy-benzoesäure]-anilid $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Blättchen (aus Alkohol). F: 127° (ANSCHÜTZ, Mitarb., *A.* **442**, 42).

Diphenyläther-dicarbonsäure-(2.3′)-dianilid $C_{26}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. Blättchen (aus Methanol). F: 232° (ANSCHÜTZ, STOLTENHOFF, VOELLER, *B.* **58**, 1740). Löslich in Alkohol und Acetylentetrachlorid.

3-[3-Oxy-benzoyloxy]-benzoesäure-anilid, m-Diplosalanilid $C_{20}H_{15}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$. Blättchen (aus Wasser). F: 205° (ANSCHÜTZ, Mitarb., *A.* **442**, 46).

3-[3-Acetoxy-benzoyloxy]-benzoesäure-anilid $C_{22}H_{17}O_5N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Körner (aus verd. Alkohol). F: 133° (ANSCHÜTZ, Mitarb., *A.* **442**, 45).

[2.6-Dinitro-3-methoxy-benzoesäure]-anilid $C_{14}H_{11}O_6N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 243° (TRÖGER, EICKER, *J. pr.* [2] **116**, 33). Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin und Wasser.

[4.6-Dinitro-3-methoxy-benzoesäure]-anilid $C_{14}H_{11}O_6N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$. Schuppen. F: 215° (TRÖGER, EICKER, *J. pr.* [2] **116**, 28).

Diphenylsulfon-dicarbonsäure-(3.3′)-dianilid $C_{26}H_{20}O_4N_2S = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4)_2SO_2$. Blaßrote Blättchen (aus Tetralin). F: 376° (MEYER, *A.* **433**, 339).

[4-Oxy-benzoesäure]-anilid $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$ (H 502; E I 269). *B.* Beim Erhitzen von [4-Oxy-thiobenzoesäure]-anilid mit 10%iger Sodalösung im Rohr auf 160° (MAYER, MOMBOUR, *B.* **62**, 1921). — Nadeln. F: 199—200°.

[4-Methoxy-benzoesäure]-anilid, Anissäureanilid $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (H 502). *B.* Beim Erwärmen von Phenylisocyanat mit Anisol in Gegenwart von Zirkonium(IV)-chlorid (KRISHNAMURTI, *C.* **1929** I, 2156). Beim Erwärmen von 4-Methoxy-benzophenon-α-oxim (E II 8, 186) mit Oxalylchlorid in absol. Äther (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* **42**, 608). — F: 169—170° (KR.).

[4-Äthoxy-benzoesäure]-anilid $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 502). *B.* Aus [4-Äthoxy-benzoesäure]-anhydrid und Anilin (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* **57**, 433). — Prismen (aus Alkohol). F: 169°.

[4-Acetoxy-benzoesäure]-anilid $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von [4-Oxy-benzoesäure]-anilid mit Acetanhydrid (ANSCHÜTZ, Mitarb., *A.* **442**, 39). Aus 4-Acetoxy-benzoylchlorid und Anilin in Äther (A., Mitarb.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160—161°.

Diphenyläther-dicarbonsäure-(2.4′)-dianilid $C_{26}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 215° (ANSCHÜTZ, STOLTENHOFF, VOELLER, *B.* **58**, 1738). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in heißem Wasser.

4-[4-Acetoxy-benzoyloxy]-benzoesäure-anilid $C_{22}H_{17}O_5N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 197—198° (ANSCHÜTZ, Mitarb., *A.* **442**, 40).

[3.5-Dichlor-4-methoxy-benzoesäure]-anilid, 3.5-Dichlor-anissäure-anilid $C_{14}H_{11}O_2NCl_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf 3.5-Dichlor-4-methoxy-benzophenon-oxim (E II 8, 188) in Äther (BLAKEY, JONES, SCARBOROUGH, *Soc.* **1927**, 2868). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 154°. — Liefert bei der Hydrolyse mit 10%iger Salzsäure bei 140° 3.5-Dichlor-anissäure und Anilin.

[3-Brom-4-methoxy-benzoesäure]-anilid, 3-Brom-anissäure-anilid $C_{14}H_{12}O_2NBr = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 3-Brom-4-methoxy-benzophenon-α-oxim (E II 8, 188) mit Phosphorpentachlorid in Äther (BLAKEY, JONES, SCARBOROUGH, *Soc.* **1927**, 2868). — Nadeln (aus Alkohol). F: 170°. — Liefert bei der Hydrolyse mit 10%iger Salzsäure bei 140° 3-Brom-anissäure und Anilin.

[3-Jod-4-methoxy-benzoesäure]-anilid, 3-Jod-anissäure-anilid $C_{14}H_{12}O_2NI = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_3I\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BLAKEY, JONES, SCARBOROUGH, *Soc.* **1927**, 2869). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 206°. — Gibt bei der Hydrolyse 3-Jod-anissäure und Anilin.

[3-Nitro-4-methoxy-benzoesäure]-anilid, 3-Nitro-anissäure-anilid $C_{14}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (BLAKEY, JONES, SCARBOROUGH, *Soc.* **1927**, 2870). — Nadeln (aus Alkohol). F: 163°. — Gibt bei der Hydrolyse 3-Nitro-anissäure und Anilin.

[4-Oxy-thiobenzoesäure]-anilid $C_{13}H_{11}ONS = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Bei der Umsetzung von Phenol mit Phenylsenföl in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff oder in Gegenwart von Zinkchlorid und Chlorwasserstoff in Äther (MAYER, MOMBOUR, *B.* **62**, 1921). — Nadeln (aus Eisessig). F: 164—165°. — Liefert beim Erhitzen mit 10%iger Sodalösung im Rohr auf 160° [4-Oxy-benzoesäure]-anilid.

[4-Methoxy-benzoesäure]-diphenylamid, Anissäure-diphenylamid $C_{20}H_{17}O_2N = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-benzoylchlorid und Diphenylamin (CHAPMAN, *Soc.* **1927**, 1749). Beim Erhitzen von N-Phenyl-4-methoxy-benziminophenyläther (s. u.) auf 280° bis 310° (CH.). — Prismen. F: 139—140°.

N-Phenyl-4-methoxy-benziminophenyläther $C_{20}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot N:C(O\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Anissäure-phenylimidchlorid mit Natriumphenolat in Alkohol + Äther (CHAPMAN, *Soc.* **1927**, 1748). — Krystalle (aus Alkohol). F: 86—87°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol. — Liefert beim Erhitzen auf 280—310° [4-Methoxy-benzoesäure]-diphenylamid; Geschwindigkeit dieser Umwandlung bei 267° und 270°: CH.

Anissäure-phenylimidchlorid $C_{14}H_{12}ONCl = C_6H_5\cdot N:CCl\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (H 503). Liefert beim Behandeln mit Natriumphenolat in Alkohol + Äther N-Phenyl-4-methoxy-benziminophenyläther (s. o.) (CHAPMAN, *Soc.* **1927**, 1748).

4-Carbäthoxyoxy-benzoesäure-phenylimidchlorid $C_{16}H_{14}O_3NCl = C_6H_5\cdot N:CCl\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (E I 269). Liefert bei gelindem Erwärmen mit Resorcin und nachfolgendem Erhitzen des Reaktionsprodukts mit alkoh. Salzsäure 2.4.4'-Trioxy-benzophenon (STEPHEN, *Soc.* **117**, 1533).

α-Oxy-phenylessigsäure-anilid, dl-Mandelsäure-anilid $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$ (H 503; E I 270). *B.* Beim Kochen von Benzoylmandelsäure-anilid mit alkoh. Kalilauge (PASSERINI, *G.* **51** II, 185). Beim Kochen von α-Benzoyloxy-α-phenyl-benzoylessigsäure-anilid (S. 282) mit alkoh. Kalilauge (P., *G.* **54**, 535). — Krystalle (aus Alkohol). F: 151° bis 152°. — Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure 3-Phenyl-oxindol (Syst. Nr. 3187) (MEISENHEIMER, MEIS, *B.* **57**, 297).

Benzoylmandelsäure-anilid $C_{21}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Aufbewahren von Phenylisocyanid mit Benzaldehyd und Benzoesäure (PASSERINI, *G.* **51** II, 185). — Prismen (aus Alkohol). F: 177°.

[Benzoyl-3-nitro-mandelsäure]-anilid $C_{21}H_{16}O_5N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Behandeln von Phenylisocyanid mit 3-Nitro-benzaldehyd und Benzoesäure in Äther (PASSERINI, *G.* **54**, 535). — Nadeln (aus Benzol). F: 155—157°. Löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform. — Liefert beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure 3-Nitro-mandelsäure, Benzoesäure und Anilin.

[2-Oxy-3-methyl-benzoesäure]-anilid, o-Kresotinsäure-anilid $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$ (H 504). *B.* Beim Kochen von 1 Mol Anilin mit 1 Mol o-Kresotinsäure und $^1/_3$ Mol Phosphortrichlorid in Toluol (BEATTIE, TOEPLER, *C.* **1927** I, 717). Aus o-Kresotinsäure-chlorid und Anilin in Wasser oder Toluol in Gegenwart von Natriumcarbonat (vgl. H 504) (RYBERG, *Textile Colorist* **51**, 513; *C.* **1929** II, 2886). — Blaßbraune Krystalle (aus Benzol). F: 128° (B., T.), 126° (R.). Schwer löslich in heißem, sehr schwer in kaltem Wasser, leicht in heißem Eisessig. — Überführung in einen Triphenylmethanfarbstoff durch Kondensation mit Paraformaldehyd in konz. Schwefelsäure, gemeinsame Oxydation des Reaktionsprodukts mit o-Kresotinsäure und nachfolgende Sulfurierung: DURAND & HUGUENIN, D.R.P. 370468; *Frdl.* **14**, 731.

[2-Oxy-3-methyl-benzoyl]-[2-oxy-3-methyl-benzoesäure]-anilid, o-Kresotoyl-o-kresotinsäure-anilid $C_{22}H_{19}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus α-Di-o-kresotid (Syst. Nr. 2767) beim Behandeln mit Anilin in Chloroform in der Kälte oder beim Erhitzen mit Anilin (ANSCHÜTZ, *A.* **439**, 12). — Nadeln (aus Chloroform). F: 178°.

[6-Oxy-3-methyl-benzoesäure]-anilid, p-Kresotinsäure-anilid $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$ (H 504). *B.* In sehr geringer Menge neben 5-Methyl-2-phenyl-benzoxazol bei kurzem Erhitzen von 6-Oxy-3-methyl-benzophenon-β-oxim-hydrochlorid auf 150° (v. AUWERS, JORDAN, *B.* **58**, 35).

[6-Oxy-3-methyl-benzoyl]-[6-oxy-3-methyl-benzoesäure]-anilid, p-Kresotoyl-p-kresotinsäure-anilid $C_{22}H_{19}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von α-Di-p-kresotid (Syst. Nr. 2767) mit Anilin (ANSCHÜTZ, *A.* **439**, 19). — Nadeln (aus Alkohol). F: 159—160°.

[2-Oxy-4-methyl-benzoyl]-[2-oxy-4-methyl-benzoesäure]-anilid, m-Kresotoyl-m-kresotinsäure-anilid $C_{22}H_{19}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (ANSCHÜTZ, *A.* **439**, 15). — Nadeln (aus Alkohol). F: 189°.

[5-Oxy-2.4-dimethyl-benzoesäure]-anilid $C_{15}H_{15}O_2N$, Formel I. *B.* Beim Schmelzen von 5-Oxy-2.4-dimethyl-benzophenon-oxim-hydrochlorid (MEISENHEIMER, HANSSEN, WÄCHTEROWITZ, *J. pr.* [2] **119**, 337). — Nadeln (aus Benzol). F: 211—212°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150—160° 5-Oxy-2.4-dimethyl-benzoesäure und Anilin.

[5-Methoxy-2.4-dimethyl-benzoesäure]-anilid $C_{16}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 5-Methoxy-2.4-dimethyl-benzophenon-α-oxim mit Phosphorpentachlorid in Äther unter Eiskühlung (MEISENHEIMER, HANSSEN, WÄCHTEROWITZ, *J. pr.* [2] **119**, 329). — Nadeln. F: 141—142°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Äther und Ligroin. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150—160° 5-Oxy-2.4-dimethyl-benzoesäure und Anilin.

[5-Äthoxy-2.4-dimethyl-benzoesäure]-anilid $C_{17}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MEISENHEIMER, HANSSEN, WÄCHTEROWITZ, *J. pr.* [2] **119**, 333). — Krystalle (aus Äther). F: 156—157°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150—160° 5-Oxy-2.4-dimethyl-benzoesäure und Anilin.

β-[4-Methoxy-2.5-dimethyl-phenyl]-propionsäure-anilid $C_{18}H_{21}O_2N$, Formel II. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 134—135° (CLEMO, HAWORTH, WALTON, *Soc.* **1929**, 2378).

I. $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CH_3$ II. $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CH_3$ III. (Tetralin-Ring mit $CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ und OH)

[3-Oxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthoesäure-(2)]-anilid, Tetralol-(2)-carbonsäure-(3)-anilid $C_{17}H_{17}O_2N$, Formel III. *B.* Aus 3-Oxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthoesäure-(2) und Anilin in Toluol durch Erwärmen mit Phosphortrichlorid und Auskochen des Reaktionsprodukts mit Wasser (SCHROETER, *A.* **426**, 149). — Krystalle (aus Alkohol). F: 182—184°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in Natronlauge, schwerer in Sodalösung.

4-Methoxy-cinnamylidenessigsäure-anilid $C_{18}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 189° (korr.) (VORLÄNDER, GIESELER, *J. pr.* [2] **121**, 251).

[3-Oxy-naphthoesäure-(1)]-anilid $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Aus 3-Acetoxy-naphthoesäure-(1)-anilid beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (LESSER, GAD, *B.* **58**, 2553). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 112—113° (korr.).

[3-Acetoxy-naphthoesäure-(1)]-anilid $C_{19}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Nadeln (aus Essigsäure). F: 178—179° (korr.) (LESSER, GAD, *B.* **58**, 2553).

[4-Oxy-naphthoesäure-(1)]-anilid $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Bei gelindem Kochen von 4-Oxy-naphthoesäure-(1)-äthylester mit Anilin (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 405440; *C.* **1925** I, 441; *Frdl.* **14**, 472). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 203°.

[4-Oxy-thionaphthoesäure-(1)]-anilid(?) $C_{17}H_{13}ONS = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Bei der Kondensation von α-Naphthol und Phenylsenföl in Gegenwart von Zinkchlorid und Chlorwasserstoff in Äther (KARRER, WEISS, *Helv.* **12**, 556; MAYER, MOMBOUR, *B.* **62**, 1922; vgl. RIVIER, KUNZ, *Helv.* **15** [1932], 378). — Bräunlichgelbe Krystalle (aus Eisessig oder verd. Alkohol). F: 207—208° (MAY., MO.), 206° (nach Sintern ab 198°) (K., W.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, heißem Benzol und heißem Nitrobenzol, schwer in kaltem Benzol und kaltem Nitrobenzol, sehr schwer in Wasser und Petroläther (K., W.). Löst sich in Natronlauge mit gelber Farbe, die beim Erwärmen allmählich in Rot übergeht (K., W.); nach MAY., MO. ist die Lösung in Natronlauge farblos. — Färberisches Verhalten: MAY., MO. Kondensiert sich in Benzol mit 2.2-Dichlor-5.7-dibrom-indoxyl zu einem Farbstoff der nebenstehenden Formel (MAY., MO.). Gibt mit Diazoverbindungen unechte Azofarbstoffe (MAY., MO.).

(Formel: Br, Br, CO, NH, C, O, $CS\cdot NH\cdot C_6H_5$)

[4-Oxy-naphthoesäure-(1)]-äthylanilid $C_{19}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 4-Oxy-naphthoesäure-(1)-methylester mit Äthylanilin (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 405440; *C.* **1925** I, 441; *Frdl.* **14**, 472). — Krystalle (aus Alkohol). F: 219—220°.

[6-Oxy-naphthoesäure-(1)]-anilid $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Aus 6-Oxy-naphthoesäure-(1) und Anilin in Toluol bei Gegenwart von Phosphortrichlorid (ROYLE, SCHEDLER, *Soc.* **123**, 1645). — Nadeln (aus Eisessig). F: 193—194°. Fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

[7-Oxy-naphthoesäure-(1)]-anilid $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (ROYLE, SCHEDLER, *Soc.* **123**, 1645; DZIEWOŃSKI, KOCWA, *Bl. Acad. polon.* [A] **1928**, 427; *C.* **1929** I, 650). — Nadeln (aus Essigsäure oder verd. Alkohol). F: 209—210° (R., SCH.; Dz., K.).

[1-Oxy-naphthoesäure-(2)]-anilid $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot OH$ (H 505). *B.* Aus 1-Oxy-naphthoesäure-(2) und Aluminiumanilid in Anilin bei 100° (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 347607; *C.* **1922** II, 1141; *Frdl.* **14**, 471). — Krystalle (aus Alkohol). F: 154°.

[1-Oxy-thionaphthoesäure-(2)]-anilid $C_{17}H_{13}ONS = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Aus α-Naphthol und Phenylsenföl bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (MAYER, MOMBOUR, *B.* **62**, 1922). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 183—184°. Löst sich in verd. Natronlauge mit gelber Farbe. — Liefert mit 10%iger Sodalösung im Rohr bei 160° [1-Oxy-naphthoesäure-(2)]-anilid. Kondensiert sich in Benzol mit 2.2-Dichlor-5.7-dibrom-indoxyl zu einem Farbstoff der nebenstehenden Formel. Färberisches Verhalten: MA., MO.

[3-Oxy-naphthoesäure-(2)]-anilid, Naphthol AS $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot OH$ (H 505; E I 270). Zur Konstitution vgl. KRZIKALLA, EISTERT, *J. pr.* [2] **143** [1935], 53. — *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2) und Aluminiumanilid in Anilin bei 100° (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 347607; *C.* **1922** II, 1141; *Frdl.* **14**, 471). Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-chlorid und Anilin in Wasser oder Toluol in Gegenwart von Natriumcarbonat (RYBERG, *Textile Colorist* **51**, 511; *C.* **1929** II, 2886). — *Darst.* Man erwärmt 3-Oxy-naphthoesäure-(2) in Toluol mit Anilin bei Gegenwart von Phosphortrichlorid mehrere Stunden auf 80—90° (Ausbeute: bis 95% der Theorie) (L. DISERENS, Die neuesten Fortschritte in der Anwendung der Farbstoffe [Basel 1946], S. 311). — Grüngelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 243° (R.). Schwer löslich in Alkohol und Benzol; leicht löslich in Alkalilaugen mit gelber Fluorescenz (DIS.). Potentiometrische Verfolgung der Kupplung mit 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid: F. MÜLLER, *Z. El. Ch.* **34**, 65. — Das Natriumsalz gibt beim Behandeln mit Natriumnitrit und 40%iger Schwefelsäure Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1)-carbonsäure-(3)-anilid bzw. 4-Nitroso-3-oxy-naphthoesäure-(2)-anilid (S. 276) (BATTEGAY, LANGJAHR, RETTIG, *Chim. et Ind.* **11**, 453; *C.* **1924** II, 243). Wird beim Erwärmen mit Schwefelsäure (D: 1,84) im Naphthalinkern sulfoniert (Höchster Farbw., D.R.P. 397313; *C.* **1924** II, 1023; *Frdl.* **14**, 473). Liefert mit 1 Mol Chlorsulfonsäure in Nitrobenzol bei 50—60° 4-Sulfo-3-oxy-naphthoesäure-(2)-anilid (DZIEWOŃSKI, LOEWENHOF, *Bl. Acad. polon.* [A] **1927**, 532, 537; *C.* **1928** II, 46); bei der Einw. von überschüssiger Chlorsulfonsäure in Nitrobenzol bei 50—70° entsteht 4.7-Disulfo-3-oxy-naphthoesäure-(2)-anilid (Dz., L.). Gibt mit Formaldehyd in alkal. Lösung 4.4'-Methylen-bis-[3-oxy-naphthoesäure-(2)-anilid] (S. 264), in saurer Lösung entsteht außerdem als Hauptprodukt eine nicht näher untersuchte, wahrscheinlich isomere Verbindung $C_{35}H_{26}O_4N_2$ (braungelb, schmilzt bei ca. 284°) (BRASS, SOMMER, *B.* **61**, 999). Liefert beim Erhitzen mit 4-Nitroso-dimethylanilin-hydrochlorid in Alkohol ein Oxazin (BA., LA., R., *C.* **1924** II, 243).

[3-Oxy-naphthoesäure-(2)]-anilid ist eine wichtige Kupplungskomponente der Naphthol AS-Farbstoffe; über Eigenschaften und Verwendung dieser Azofarbstoffe vgl. H. E. FIERZ-DAVID, Künstliche organische Farbstoffe [Berlin 1926], S. 120; Ergänzungsband [Berlin 1935], S. 35—40; L. DISERENS, Die neuesten Fortschritte in der Anwendung der Farbstoffe [Basel 1946], S. 311, 344; A. SCHAEFFER, Handbuch der Färberei [Stuttgart 1949], Bd. I, S. 189, 399; Bd. II, S. 118, 212; SEIDENFADEN, *Melliand Textilb.* **28** [1947], 20.

[3-Acetoxy-naphthoesäure-(2)]-anilid $C_{19}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 506). *B.* Durch Acetylierung von 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-anilid (DZIEWOŃSKI, LOEWENHOF, *Bl. Acad. polon.* [A] **1927**, 535; *C.* **1928** II, 46; BRASS, SOMMER, *B.* **61**, 1000; vgl. a. HIGGINS, *J. Soc. Dyers Col.* **43** [1927], 217). — F: 152° (DZIE., L.), 160° (BR., S.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Benzol (BR., S.). — Liefert mit 1 Mol Chlorsulfonsäure in Nitrobenzol bei 50—60° 3-Acetoxy-4-sulfo-naphthoesäure-(2)-anilid (DZIE., L.).

[4-Brom-3-oxy-naphthoesäure-(2)]-anilid $C_{17}H_{12}O_2NBr$, Formel I. *B.* Durch Einw. von Brom auf [3-Oxy-naphthoesäure-(2)]-anilid in Eisessig unter Eiskühlung (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, *M.* **50**, 318). Durch Einw. von Brom auf [3-Oxy-4-sulfo-naphthoesäure-(2)]-anilid in Wasser (DZIEWOŃSKI, LOEWENHOF, *Bl. Acad. polon.* [A] **1927**, 537; *C.* **1928** II, 46). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 164° (P., G.-F.), 161—162° (DZIE., L.). — Liefert beim Kuppeln mit diazotiertem p-Nitro-anilin eine rote Verbindung $C_{23}H_{15}O_4N_4Br$(?) (zersetzt sich beim Erhitzen mit organischen Lösungsmitteln) (P., G.-F.).

[7-Brom-3-oxy-naphthoesäure-(2)]-anilid $C_{17}H_{12}O_2NBr$, Formel II. *B.* Durch Umsetzung von 7-Brom-3-oxy-naphthoesäure-(2) mit Anilin in Gegenwart von Phosphortrichlorid (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 396519; *C.* **1924** II, 2791; *Frdl.* **14**, 1021). — Blättchen

(aus Pyridin und Wasser). F: 273° (unkorr.). Leicht löslich in Pyridin und in warmem Eisessig, schwerer in Toluol und Alkohol. — Anwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron.

I. (Naphthalinring mit ·CO·NH·C_6H_5, ·OH, Br) II. (Br·Naphthalinring mit ·CO·NH·C_6H_5, ·OH) III. (Naphthalinring mit ·CO·NH·C_6H_5, ·O·CO·CH_3, NO_2)

[4-Nitro-3-acetoxy-naphthoesäure-(2)]-anilid $C_{19}H_{14}O_5N_2$, Formel III. *B.* Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) auf das Natriumsalz des [4-Sulfo-3-acetoxy-naphthoesäure-(2)]-anilids in Eisessig + Acetanhydrid (DZIEWOŃSKI, LOEWENHOF, *Bl. Acad. polon.* [A] **1927**, 536; *C.* **1928** II, 45). — Grünstichig gelbe Blättchen (aus Xylol). F: 236—238° (Zers.).

[3-Oxy-naphthoesäure-(2)]-methylanilid $C_{18}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ (H 506). *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2) und Methylanilin in Toluol in Gegenwart von Phosphortrichlorid (LESSER, KRANEPUHL, GAD, *B.* 58, 2122). — Krystalle (aus Eisessig). F: 192° bis 193° (korr.). Löst sich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe.

[5-Oxy-naphthoesäure-(2)]-anilid $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Aus 5-Oxy-naphthoesäure-(2) in Toluol und der berechneten Menge Anilin bei Gegenwart von Phosphortrichlorid (BUTLER, ROYLE, *Soc.* **123**, 1653, 1654). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 163° bis 164°. Löslich in Aceton, Alkohol und Essigsäure, kaum löslich in anderen organischen Lösungsmitteln. Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine blaßgrüngelbe Färbung.

[6-Oxy-naphthoesäure-(2)]-anilid $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BUTLER, ROYLE, *Soc.* **123**, 1653, 1654). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 197—198°. Löslich in Aceton, Alkohol und Essigsäure, kaum löslich in anderen organischen Lösungsmitteln. Gibt mit Eisenchlorid eine blaßgrüngelbe Färbung.

[7-Oxy-naphthoesäure-(2)]-anilid $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (BUTLER, ROYLE, *Soc.* **123**, 1653, 1654). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder verd. Essigsäure). F: 219—220°. Löslich in Aceton, Alkohol und Essigsäure, kaum löslich in anderen Lösungsmitteln. Gibt mit Eisenchlorid eine rotgoldene Färbung.

[8-Oxy-naphthoesäure-(2)]-anilid $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (BUTLER, ROYLE, *Soc.* **123**, 1653, 1655). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 239—240°. Schwer löslich in Alkohol und Essigsäure. Gibt mit Eisenchlorid eine grüngelbe Färbung.

β-Phenyl-α-[4-methoxy-benzyl]-acrylsäure-anilid, α-[4-Methoxy-benzyl]-zimtsäure-anilid $C_{23}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(:CH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 140—141° (INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* **121**, 2388).

β-[4-Methoxy-phenyl]-α-benzyl-acrylsäure-anilid, 4-Methoxy-α-benzyl-zimtsäure-anilid $C_{23}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5):CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 159° (INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* **121**, 2387).

Kupplungsprodukte aus Anilin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-carbonsäuren mit 4 und mehr Sauerstoffatomen.

[2.4-Diacetoxy-benzoesäure]-anilid, [Diacetyl-β-resorcylsäure]-anilid $C_{17}H_{15}O_5N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 126—127° (PACSU, *B.* **56**, 414). Leicht löslich in kaltem Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton, schwer in heißem Wasser und Ligroin, sehr schwer in Äther und Petroläther.

4.4′-Diacetoxy-diphenyltrisulfid-dicarbonsäure-(3.3′)-dianilid $C_{30}H_{24}O_6N_2S_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot S_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$(?). *B.* Beim Kochen von Acetylsalicylsäure-anilid mit Dischwefeldichlorid in Benzol (NAIK, PATEL, *J. indian chem. Soc.* 1, 35; *C.* **1925** I, 487). — Hellgelbes Pulver (aus Benzol + Petroläther). F: 78° (Zers.).

[2.4-Dioxy-thiobenzoesäure]-anilid, Thio-β-resorcylsäure-anilid $C_{13}H_{11}O_2NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Bei der Kondensation von Resorcin und Phenylsenföl in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (MAYER, MOMBOUR, *B.* **62**, 1922) oder in Gegenwart von Zinkchlorid in Äther unter Einleiten von Chlorwasserstoff (MAY., MO.; KARRER, WEISS, *Helv.* **12**, 556). — Blaßgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 182° (MAY., MO.), 176° (K., W.). Sehr schwer löslich in Wasser, Petroläther und Schwefelkohlenstoff, schwer in siedendem Ligroin und kaltem Benzol, leicht in siedendem Benzol, Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform (K., W.). — Löst sich in Natronlauge mit brauner Farbe; beim Kochen tritt Isonitril- und Ammoniak-Geruch auf (K., W.). Liefert beim Erhitzen mit 10%iger Sodalösung im Rohr auf 160° β-Resorcylsäure (MAY., MO.). Kuppelt mit tetrazotiertem Benzidin zu einem purpurroten, in Wasser unlöslichen Farbstoff (K., W.).

[3-Methoxy-4-acetoxy-benzoesäure]-anilid, Acetylvanillinsäure-anilid $C_{16}H_{15}O_4N$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 160—161° (ROSENMUND, ZETZSCHE, *B.* **56**, 1482). Unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther, leicht löslich in Alkohol und Benzol.

[3.5-Dimethoxy-benzoesäure]-anilid $C_{15}H_{15}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. F: 128° (ASAHINA, MATSUZAKI, *J. pharm. Soc. Japan* **1924**, Nr. 509, S. 2; *C.* **1925** I, 1713). — Liefert bei kurzem Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Toluol und Reduktion des erhaltenen sirupösen 3.5-Dimethoxy-benzoesäure-phenylimidchlorids mit Zinn(II)-chlorid und Chlorwasserstoff in Äther 3.5-Dimethoxy-benzaldehyd; bei längerem Erhitzen mit Phosphorpentachlorid in Toluol und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Säuren erhält man 2(oder 4)-Chlor-3.5-dimethoxy-benzaldehyd (E II 8, 292).

[6-Oxy-4-methoxy-2-methyl-benzoesäure]-anilid, Everninsäure-anilid $C_{15}H_{15}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$ (vgl. E II 10, 273). *B.* Durch Erhitzen von Everninsäure mit Anilin auf 170—200° (ASAHINA, IHARA, *B.* **62**, 1202). — Blaßrote Krystalle (aus Benzol). F: 175°.

[4-Oxy-3-methoxy-zimtsäure]-anilid, Ferulasäure-anilid $C_{16}H_{15}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. Würfel (aus verd. Alkohol). F: 141—143° (KOBAYASHI, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **6**, 191, 192; *C.* **1928** I, 1030). — $C_{16}H_{15}O_3N + HCl$. *B.* Beim Umkrystallisieren des Hydrochlorids von Acetylferulasäure-anilid aus Eisessig (K.). Gelbe Prismen. F: 121° (Zers.). — $2C_{16}H_{15}O_3N + H_2SO_4$. *B.* Beim Umkrystallisieren des Sulfats von Acetylferulasäure-anilid aus Eisessig (K.). Gelbe Nadeln oder Platten. F: 185° (Zers.). Liefert mit Wasser Ferulasäure-anilid. — Verbindung mit Ammoniak. Gelbe Prismen.

Acetylferulasäure-anilid $C_{18}H_{17}O_4N$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. Würfel (aus Alkohol). F: 146—147° (KOBAYASHI, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **6**, 191; *C.* **1928** I, 1030). — Beim Umkrystallisieren der Salze aus Eisessig entstehen die Salze des Ferulasäure-anilids. — $C_{18}H_{17}O_4N + HCl$. Gelbe Prismen. F: 107° (Zers.). — $C_{18}H_{17}O_4N + H_2SO_4$. Hellgelb. F: 138° (Zers.).

[3.7-Dioxy-naphthoesäure-(2)]-anilid $C_{17}H_{13}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_{10}H_5(OH)_2$. Anwendung zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser: BAYER & Co., D.R.P. 294798; *Frdl.* **13**, 555.

„Malondimethylaniliddisulfid" $C_{34}H_{34}O_4N_4S_2$ = $\{[C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO]_2CH\}_2S_2$ (?). Siehe bei Malonsäure-bis-methylanilid, S. 167.

In saurer Lösung rechtsdrehende N-Phenyl-asparaginsäure $C_{10}H_{11}O_4N$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 508). Zur Konfiguration vgl. LUTZ, JIRGENSONS, *B.* **63** [1930], 457. — Drehungsvermögen in saurer und alkalischer 0,05 m-Lösung s. Tabelle 1.

Tabelle 1.

Säure auf 1 Mol N-Phenyl-asparaginsäure	$[\alpha]_D^{18}$	Base auf 1 Mol N-Phenyl-asparaginsäure	$[\alpha]_D^{18}$
10 Mol Salzsäure	+70,9°	1 Mol Natronlauge	+18,3°
2 Mol Salzsäure	+59,2°	2 Mol Natronlauge	+ 8,2°
1 Mol Salzsäure	+47,0°	3 Mol Natronlauge	+ 8,2°
Wasser	+28,5°	10 Mol Natronlauge	+ 9,3°

In saurer Lösung linksdrehendes N-Phenyl-asparagin $C_{10}H_{12}O_3N_2$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (E I 272). Zur Konfiguration vgl. LUTZ, *B.* **62**, 1918; L., JIRGENSONS, *B.* **63** [1930], 457. — Drehungsvermögen in saurer und alkalischer 0,05 m-Lösung (L., *B.* **62**, 1919) s. Tabelle 2.

Tabelle 2.

Säure auf 1 Mol N-Phenyl-asparagin	$[\alpha]_D^{20}$	Base auf 1 Mol N-Phenyl-asparagin	$[\alpha]_D^{20}$
10 Mol Salzsäure	—80,7°	1 Mol Natronlauge	+ 8,6°
4 Mol Salzsäure	—77,5°	2 Mol Natronlauge	+10,0°
2 Mol Salzsäure	—70,2°	3 Mol Natronlauge	+ 8,6°
1 Mol Salzsäure	—53,0°	10 Mol Natronlauge	+ 6,5°

[l(—)-Äpfelsäure]-dianilid, N.N'-Diphenyl-l-malamid, Malanilid $C_{16}H_{16}O_3N_2$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 509). *B.* Durch Erhitzen von Anilin und l(—)-Äpfelsäure auf 120° (FREUDENBERG, NOË, *B.* **58**, 2406).

[Acetyl-l(—)-äpfelsäure]-dianilid $C_{18}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Acetylieren von [l(—)-Äpfelsäure]-dianilid mit Acetanhydrid in Pyridin (FREUDENBERG, NOË, *B.* 58, 2406). — Krystalle (aus Methanol). F: 177°. $[\alpha]_{637}^{20}$: +40,1°; $[\alpha]_{578}^{20}$: +51,1°; $[\alpha]_{546}^{20}$: +50,5° (Alkohol; p = 4,3).

[Acetyl-l(—)-äpfelsäure]-bis-methylanilid $C_{20}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus verd. Methanol). F: 116° (FREUDENBERG, NOË, *B.* 58, 2406). $[\alpha]_{637}^{20}$: +15,2°; $[\alpha]_{578}^{20}$: +17,7°; $[\alpha]_{546}^{20}$: +20,0° (Alkohol; p = 20).

„Methylmalonaniliddisulfid" $C_{32}H_{30}O_4N_4S_2 = [(C_6H_5 \cdot NH \cdot CO)_2C(CH_3)]_2S_2$(?). Siehe bei Methylmalonsäure-dianilid, S. 168.

Chlormercapto-methyl-malonsäure-dianilid, α-Chlormercapto-isobernsteinsäure-dianilid $C_{16}H_{15}O_2N_2ClS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(SCl)(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Methylmalonsäure-dianilid und Schwefeldichlorid in Benzol (NAIK, JADHAV, *J. indian chem. Soc.* 3, 268; *C.* 1927 I, 1456). — F: 132°. Schwer löslich in Äther und Petroläther, löslich in Eisessig, Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform.

2-Acetoxy-propan-dicarbonsäure-(1.2)-anilid-(2), α-Acetoxy-α-methyl-bernsteinsäure-α-anilid $C_{13}H_{15}O_5N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Aufbewahren von Phenylisocyanid mit Acetessigester und Eisessig bei 10—15° (PASSERINI, *G.* 51 II, 187). — Nadeln (aus Äther). F: 77—78°. Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Behandeln mit kalter wäßrig-alkoholischer Kalilauge Mesaconsäure-β-anilid (S. 171).

Äthyl-[γ-acetylanilino-propyl]-malonsäure-diäthylester $C_{20}H_{29}O_5N = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot C(C_2H_5)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Natriumacetanilid mit Äthyl-[γ-brom-propyl]-malonsäure-diäthylester (DOX, YODER, *Am. Soc.* 45, 1759). — Zähes gelbes Öl. Kp_{17}: 244—250°.

[γ-Äthylanilino-propyl]-isoamyl-malonsäure-diäthylester $C_{23}H_{37}O_4N = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) [CH_2]_3 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von [γ-Brom-propyl]-isoamyl-malonsäure-diäthylester mit Äthylanilin auf 160° (DOX, YODER, *Am. Soc.* 45, 1760). — Gelbes Öl. Kp_4: 194—201°.

1.1-Diäthyl-cyclopropanol-(2)-dicarbonsäure-(2.3)-dianilid $C_{21}H_{24}O_3N_2 =$
$(C_2H_5)_2C\langle{CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \atop C(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5}$. *B.* Beim Erhitzen von 1.1-Diäthyl-cyclopropanol-(2)-dicarbonsäure-(2.3) mit Anilin auf 200° (DESHAPANDE, THORPE, *Soc.* 121, 1441). — Nadeln (aus Alkohol). F: 182°.

cis-1.1-Tetramethylen-cyclopropanol-(2)-dicarbonsäure-(2.3)-dianilid $C_{21}H_{22}O_3N_2 =$
${H_2C \cdot CH_2 \atop H_2C \cdot CH_2}\rangle C\langle{C(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \atop CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5}$. *B.* Beim Erhitzen des Anhydrids der cis-1.1-Tetramethylen-cyclopropanol-(2)-dicarbonsäure-(2.3) (Syst. Nr. 2350) mit überschüssigem Anilin auf 190° (LANFEAR, THORPE, *Soc.* 123, 1687). — Nadeln (aus Äther). F: 107°.

Gallussäure-anilid, Gallanilid $C_{13}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3$ (H 510). Liefert beim Erwärmen mit Benzylchlorid in konzentrierter alkoholischer Kalilauge unter Durchleiten von Wasserstoff Tribenzyläthergallussäure-anilid (s. u.) (SONN, MEYER, *B.* 58, 1101). — $FeC_{13}H_8O_4N + 3H_2O$. *B.* Bei der Oxydation eines Gemisches von Gallussäure-anilid und Eisen(II)-sulfat mit Sauerstoff in verd. Natronlauge (ZETZSCHE, *A.* 435, 261). Dunkelviolettes Pulver.

Tribenzyläthergallussäure-anilid $C_{34}H_{29}O_4N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_3$. *B.* Beim Erwärmen von Gallussäure-anilid mit Benzylchlorid in konzentrierter alkoholischer Kalilauge unter Durchleiten von Wasserstoff (SONN, MEYER, *B.* 58, 1101). — Krystalle (aus Aceton). F: 178—179°. Leicht löslich in heißem Benzol, ziemlich schwer in Alkohol, unlöslich in Ligroin und Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid und Reduzieren des entstandenen Imidchlorids mit Zinn(II)-chlorid und Chlorwasserstoff in Äther unter teilweiser Abspaltung der Benzylgruppen ein gelbes Zinndoppelsalz vom Schmelzpunkt 196°, das durch Wasser blutrot gefärbt und durch Natronlauge und Salzsäure nicht zerlegt wird. Die salzsaure Lösung gibt mit Eisenchlorid eine vorübergehende dunkelgrüne Färbung.

[2-Nitro-3.4.5-trimethoxy-benzoesäure]-anilid, Trimethyläthernitrogallussäure-anilid $C_{16}H_{16}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H(NO_2)(O \cdot CH_3)_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 158° (OVERMYER, *Am. Soc.* 49, 504). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, löslich in Alkohol und Benzol.

[l-Arabonsäure]-anilid $C_{11}H_{15}O_5N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen des γ-Lactons der l-Arabonsäure mit Anilin auf 150° (VAN MARLE, *R.* 39, 569). — Mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). F: 204°. $[\alpha]_D^{20}$: +68,1° (Wasser).

[Dibenzoyl-d(+)-weinsäure]-monoanilid $C_{24}H_{19}O_7N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Das Anilinsalz entsteht beim Behandeln von Dibenzoyl-[d(+)-weinsäure]-anhydrid mit Anilin (ZETZSCHE, HUBACHER, *Helv.* **9**, 295). — Beim Erhitzen des Anilinsalzes auf 153° erhält man [d(+)-Weinsäure]-dianilid, Anilino-maleinsäure-phenylimid (Syst. Nr. 3237) und Dibenzoyl-[d(+)-weinsäure]-phenylimid (Syst. Nr. 3241). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Chloroform-Lösung des Anilinsalzes entsteht Dibenzoyl-[d(+)-weinsäure]-phenylimid. — Anilinsalz $C_{24}H_{19}O_7N + C_6H_7N$. Nadeln (aus Chloroform). F: 152°. $[\alpha]_D^{20}$: —78,2° (absol. Alkohol; p = 1,5). Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln außer Wasser.

[d(+)-Weinsäure]-dianilid $C_{16}H_{16}O_4N_2 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH)-]_2$ (H 512; E I 273). *B.* s. im vorangehenden Artikel. Entsteht ferner beim Erhitzen von Anilin mit Diacetyl-[d(+)-weinsäure]-anhydrid (Syst. Nr. 2549) (CHATTAWAY, PARKES, *Soc.* **123**, 666), mit Dibenzoyl-[d(+)-weinsäure]-anhydrid (ZETZSCHE, HUBACHER, *Helv.* **9**, 296) oder mit Diacetyl-[d(+)-weinsäure]-phenylimid (Syst. Nr. 3241) (CH., P.) auf 150—170°. — Nadeln (aus Alkohol). F: 268—270° (Z., H.), 264° (CH., P.).

1.3-Dioxy-propan-dicarbonsäure-(1.3)-dianilid, α.α'-Dioxy-glutarsäure-dianilid $C_{17}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$.

a) Dianilid der niedrigerschmelzenden inaktiven α.α'-Dioxy-glutarsäure. *B.* Durch kurzes Kochen der entsprechenden α.α'-Dioxy-glutarsäure oder deren Lacton mit überschüssigem Anilin (INGOLD, *Soc.* **119**, 324). — Prismen (aus Alkohol). F: 156°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol.

b) Dianilid der höherschmelzenden inaktiven α.α'-Dioxy-glutarsäure. *B.* Analog der isomeren Verbindung (I., *Soc.* **119**, 323). — Tafeln (aus Alkohol). F: 223°. Schwer löslich in siedendem Alkohol.

Bis-[β-phenoxy-äthyl]-malonsäure-dianilid $C_{31}H_{30}O_4N_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO)_2C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5)_2$. Nadeln (aus Chloroform). F: 187,5° (LEUCHS, REINHART, *B.* **57**, 1214).

Tetraacetyl-l-chinasäure-anilid $C_{21}H_{25}O_9N =$

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \\ CH_3 \cdot CO \cdot O \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \\ CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \end{matrix} > CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$$

Krystalle (aus Aceton + Wasser). F: 211—212° (korr.) (H. O. L. FISCHER, *B.* **54**, 778). Leicht löslich in Chloroform und Acetylentetrachlorid, in der Wärme in Essigester, Aceton, Methanol und Eisessig, schwerer in heißem Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser.

4.5-Dimethoxy-phthalsäure-monoanilid, Metahemipinsäure-monoanilid $C_{16}H_{15}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.5-Dimethoxy-phthalonsäure-anilid-(1 oder 2) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, neben anderen Verbindungen (KURODA, PERKIN, *Soc.* **123**, 2097, 2105). Aus Metahemipinsäureanhydrid beim Behandeln mit Anilin (K., P.). — Nadeln (aus Benzol). F: 160°.

[Formel: $CO \cdot NH \cdot C_6H_5$; $\cdot CO_2H$; $CH_3 \cdot O \cdot$; $O \cdot CH_3$]

α.α'-Dioxy-o-phenylendiessigsäure-dianilid $C_{22}H_{20}O_4N_2 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH)]_2C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von α.α'-Dioxy-o-phenylendiessigsäure oder dem zugehörigen Lacton mit Anilin auf ca. 150—170° (CHALLENOR, INGOLD, *Soc.* **123**, 2075). — Krystalle (aus Alkohol). F: 208—209°. Unlöslich in kaltem, ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol.

4.4'-Dioxy-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3')-dianilid, 5.5'-Methylen-disalicylsäure-dianilid $C_{27}H_{22}O_4N_2 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)]_2CH_2$. *B.* Aus Salicylsäureanilid und Paraformaldehyd in konz. Schwefelsäure (DURAND & HUGUENIN, D.R.P. 370468; *Frdl.* **14**, 731). Aus 5.5'-Methylen-disalicylsäure, Anilin und Phosphortrichlorid in siedendem Benzol (D. & H.). — Löslich in verd. Natronlauge, schwer in Sodalösung. — Liefert beim Erwärmen mit Salicylsäure und Natriumnitrit in konz. Schwefelsäure auf 40—55° Aurintricarbonsäure-dianilid (S. 284).

4.4'-Methylen-bis-[3-oxy-naphthoesäure-(2)-anilid] $C_{35}H_{26}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-anilid und Formaldehyd in alkal. Lösung (BRASS, SOMMER, *B.* **61**, 998). — Gelbe Krystalle (aus Pyridin). F: 263,5°. Sehr leicht löslich in Pyridin, leicht in Nitrobenzol, sonst unlöslich oder schwer löslich. Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure eine karminrote Lösung; beim Verdünnen mit Wasser erhält man einen rotvioletten Niederschlag oder eine rotviolette Lösung, die beim Neutralisieren gelb wird. — $NaC_{35}H_{25}O_4N_2$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol + Wasser). — $Na_2C_{35}H_{24}O_4N_2$. Gelb. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Verbindung mit Pyridin(?). Granatrote Krystalle, die beim Trocknen verwittern.

[Formel: $\cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$; $\cdot OH$; CH_2; $\cdot OH$; $\cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$]

4.4'-Methylen-bis-[3-acetoxy-naphthoesäure-(2)-anilid] $C_{39}H_{30}O_6N_2 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_{10}H_5(O \cdot CO \cdot CH_3)]_2CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4.4'-Methylen-bis-[3-oxy-naphthoesäure-(2)-anilid] mit Acetanhydrid (BRASS, SOMMER, *B.* **61**, 1000). — Nadeln (aus Alkohol). F: 252°. In der Wärme löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Benzol, unlöslich in Äther und Tetrachlorkohlenstoff.

[d-Gluconsäure]-anilid $C_{12}H_{17}O_6N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ (H 513). *B.* Aus dem γ-Lacton der d-Gluconsäure durch Erhitzen mit Anilin auf 140—150° (VAN MARLE, *R.* **39**, 567). — Leicht löslich in heißem Wasser. $[\alpha]_D^{11}$: +50,6° (Wasser).

[d-Mannonsäure]-anilid $C_{12}H_{17}O_6N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (VAN WIJK, *R.* **40**, 234). — Krystalle (aus Alkohol). F: 176°. $[\alpha]_D^{19}$: —16,9° (Wasser; c = 0,4).

[d-Galaktonsäure]-anilid $C_{12}H_{17}O_6N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ (H 513). *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (VAN MARLE, *R.* **39**, 568). — Bräunliche Blättchen (aus 70%igem Alkohol). F: 210°. $[\alpha]_D^{17}$: +62,6° (Wasser).

Citronensäure-α-äthylester-α'-anilid, Citranilidsäure-äthylester $C_{14}H_{17}O_6N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das neutrale Kaliumsalz entsteht bei der Einw. von wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf Citranilsäure-äthylester (NAU, BROWN, BAILEY, *Am. Soc.* **47**, 2605). — Tafeln (aus Wasser oder Benzol). F: 108°. — Geht bei 150° wieder in Citranilsäure-äthylester über. — $KC_{14}H_{16}O_6N$. Tafeln (aus Alkohol). Erweicht bei 70° und schmilzt bei 121°. Löslich in Wasser. — $KC_{14}H_{16}O_6N + C_{14}H_{17}O_6N$. Prismen (aus Wasser oder Alkohol). F: 153°. Schwer löslich in Wasser.

Citronensäure-α-amid-α'-anilid, Citranilidsäure-amid $C_{12}H_{14}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$(?). *B.* Beim Erhitzen von Citranilsäure mit starkem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° (NAU, BROWN, BAILEY, *Am. Soc.* **47**, 2603). — Prismen mit $1 C_2H_5 \cdot OH$ (aus Essigester). Erweicht bei 90° und schmilzt bei 100—104° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — Spaltet beim Kochen mit Kalilauge Ammoniak und Anilin ab.

Ein isomeres Citronensäure-amid-anilid(?) $C_{12}H_{14}O_5N_2$ entsteht beim Erwärmen von Citronensäure-α-äthylester-β-amid-α'-anilid(?) oder von Citronensäure-α.β-diamid-α'-anilid(?) mit konz. Ammoniak (NAU, BROWN, BAILEY, *Am. Soc.* **47**, 2604). — Mikroskopische Täfelchen (aus Wasser und Alkohol). F: 171°.

Citronensäure-α-äthylester-β-amid-α'-anilid(?) $C_{14}H_{18}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CO \cdot NH_2)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$(?). *B.* Bei der Einw. von wäßrig-alkoholischem Ammoniak auf Citranilsäure-äthylester (NAU, BROWN, BAILEY, *Am. Soc.* **47**, 2604). — Nadeln (aus Alkohol), Tafeln (aus Wasser). F: 183° (Zers.). Löslich in Alkohol, schwer löslich in anderen organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in Wasser. — Liefert mit konz. Ammoniak auf dem Wasserbad das Citronensäure-amid-anilid (?) vom Schmelzpunkt 171°.

Citronensäure-α.β-diamid-α'-anilid (?) $C_{12}H_{15}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CO \cdot NH_2)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Citranilsäure-äthylester mit starkem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° (NAU, BROWN, BAILEY, *Am. Soc.* **47**, 2604). — Prismen (aus Alkohol). F: 185°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln, löslich in Wasser. — Liefert mit konz. Ammoniak auf dem Wasserbad das Citronensäure-amid-anilid(?) vom Schmelzpunkt 171°.

Tetraacetylschleimsäure-dianilid $C_{26}H_{28}O_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(O \cdot CO \cdot CH_3)]_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Tetraacetylschleimsäuredimethylester und Anilin (SIMON, GUILLAUMIN, *C. r.* **179**, 1326).

Aurintricarbonsäure-dianilid $C_{34}H_{24}O_7N_2$ s. S. 284. [BEGER]

Kupplungsprodukte aus Anilin uud acyclischen sowie isocyclischen Oxo-carbonsäuren.

Diphenoxyessigsäure-anilid $C_{20}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(O \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Diphenoxyacetylchlorid und Anilin in Äther (STAUDINGER, SCHNEIDER, *Helv.* **6**, 315). — Krystalle (aus Ligroin). F: 120°. Ziemlich leicht löslich in Äther.

Oximinoessigsäure-anilid, Isonitrosoacetanilid $C_8H_8O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH : N \cdot OH$ (E I 275). *Darst.* Durch Kochen von Anilin mit Chloralhydrat und Hydroxylaminhydrochlorid in salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Natriumsulfat (MARVEL, HIERS, *Org. Synth.* Coll. Vol. I, 2. Ausgabe [1947], S. 327). — Liefert beim Erwärmen mit Thionylchlorid auf dem Wasserbad Cyanformanilid (S. 165) (KARRER, DIECHMANN, HAEBLER, *Helv.* **7**, 1036). Beim Einleiten der berechneten Menge Chlor in eine Lösung von Isonitrosoacetanilid in wäßrig-alkoholischer Salzsäure erhält man Oxanilhydroximsäurechlorid (S. 165) (K., D., H.). Liefert beim Eintragen in eiskalte Salpetersäure (D: 1,5) und folgenden Aufbewahren bei Raumtemperatur Oximinoessigsäure-[2.4-dinitro-anilid] (BORSCHE, FRITZSCHE, *B.* **59**, 273). Beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Pyridin entsteht N.N'-Diphenyl-harnstoff (B., F.). Gibt mit Benzoldiazoniumchlorid in kalter 10%iger Natronlauge niedrigerschmelzendes α-Oximino-phenylessigsäure-anilid (S. 269) (B., F., *B.* **59**, 274).

α-Oximino-propionsäure-anilid $C_9H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3) : N \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von Brenztraubensäure-anilid (H 516) mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumdicarbonat in Alkohol (PONZIO, DE PAOLINI, *G.* **57**, 641). Beim Erwärmen der Verbindung

$C_6H_{11}O_6N_3$ (E II 3, 406) mit Anilin auf 100° (P., DE P., *G.* 57, 640). — Nadeln (aus Wasser), F: 142°; Blättchen (aus Benzol), F: 144—145°. In der Kälte löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, ziemlich schwer löslich in Benzol, schwer in Äther, sehr schwer in Ligroin und Wasser. Löst sich in Natronlauge. — Liefert beim Behandeln mit Brom in Eisessig α-Oximino-propionsäure-[4-brom-anilid].

α-Acetoximino-propionsäure-anilid $C_{11}H_{12}O_3N_2$ = C_6H_5·NH·CO·C(CH_3):N·O·CO·CH_3. *B.* Beim Behandeln von α-Oximino-propionsäure-anilid mit Acetanhydrid in der Kälte (PONZIO, DE PAOLINI, *G.* 57, 641). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Petroläther); wird im Vakuum wasserfrei. Schmilzt wasserhaltig bei 95°, wasserfrei bei 77—78°. Leicht löslich in heißem Benzol und Chloroform, löslich in kaltem Alkohol, Aceton und Äther, schwer löslich in kaltem Ligroin. — Wird durch Natronlauge leicht hydrolysiert.

α-Benzoyloximino-propionsäure-anilid $C_{16}H_{14}O_3N_2$ = C_6H_5·NH·CO·C(CH_3) : N·O·CO·C_6H_5. *B.* Beim Behandeln von α-Oximino-propionsäure-anilid mit Benzoylchlorid in Natronlauge (PONZIO, DE PAOLINI, *G.* 57, 642). Beim Lösen des Dibenzoats der Verbindung $C_6H_{11}O_6N_3$ (E II 3, 406) in Anilin (P., DE P., *G.* 57, 643). — Nadeln mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol); wird im Vakuum wasserfrei. Schmilzt wasserhaltig bei 105—107°, wasserfrei bei 98—100°. Löslich in den meisten Lösungsmitteln, etwas schwerer in Ligroin.

Brenztraubensäure-anilidoxim, α-Oximino-α-anilino-aceton, α-Anilino-α-isonitroso-aceton $C_9H_{10}O_2N_2$ = C_6H_5·NH·C(:N·OH)·CO·CH_3 bzw. C_6H_5·N:C(NH·OH)·CO·CH_3 (H 516). Farblose Blättchen (aus Wasser) (PONZIO, AVOGADRO, *G.* 53, 311), Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff) (RHEINBOLDT, SCHMITZ-DUMONT, *A.* 444, 119). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (P., A.).

α-Oximino-propionsäure-anilidoxim, α'-Anilino-α-methyl-glyoxim $C_9H_{11}O_2N_3$ = C_6H_5·NH·C(:N·OH)·C(CH_3):N·OH bzw. desmotrope Form. *B.* Aus α'-Chlor-α-methyl-glyoxim (E II 3, 407) und Anilin in Alkohol auf dem Wasserbad (PONZIO, AVOGADRO, *G.* 53, 310). Beim Erwärmen von Brenztraubensäure-anilidoxim mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Soda in verd. Alkohol (P., A., *G.* 53, 311). — Fest. Sehr unbeständig. — Hydrochlorid $C_9H_{11}O_2N_3$ + HCl. Nadeln. — Nickelsalz Ni($C_9H_{10}O_2N_3$)$_2$. Weinrote Blättchen (aus Alkohol). F: 242° (Zers.). In der Kälte löslich in Chloroform, schwer löslich in Benzol und Aceton, sehr schwer in Alkohol, Äther, Ligroin und Wasser. Löslich in 20%iger Natronlauge mit rotbrauner Farbe. Wird durch 50%ige Essigsäure in der Kälte zersetzt.

Brenztraubensäure-methylanilid $C_{10}H_{11}O_2N$ = C_6H_5·N(CH_3)·CO·CO·CH_3 (H 517). *B.* Durch Einw. von 4 Mol Methylmagnesiumchlorid auf N.N'-Dimethyl-oxanilid (S. 166) in Äther unter Kühlung (ADAMS, BRAMLET, TENDICK, *Am. Soc.* 42, 2374; 44, 873). — Hellgelbes Öl. Kp_{10}: 148—150°.

β-Phenylimino-propionsäure, Malonaldehydsäure-anil bzw. **β-Anilino-acrylsäure** $C_9H_9O_2N$ = C_6H_5·N:CH·CH_2·CO_2H bzw. C_6H_5·NH·CH:CH·CO_2H (H 517). *B.* Beim Kochen von Anilinomethylen-cyanessigsäure-äthylester (S. 279) mit alkoh. Natronlauge (DIELS, GÄRTNER, KAACK, *B.* 55, 3447). Durch Erhitzen von Phenyliminobernsteinsäure-anil (Syst. Nr. 3237) mit verd. Kalilauge (CHATTAWAY, PARKES, *Soc.* 125, 468; vgl. a. REISSERT, *B.* 19 [1886], 1645; 20 [1887], 3106). — F: 156° (D., G., K.).

Äthylester $C_{11}H_{13}O_2N$ = C_6H_5·N:CH·CH_2·CO_2·C_2H_5 bzw. C_6H_5·NH·CH:CH·CO_2·C_2H_5 (H 517). *B.* Bei der Einw. von Anilin auf Propiolsäureäthylester (STRAUS, VOSS, *B.* 59, 1690). — Nadeln (aus Benzol). F: 114—114,5° (ST., V.). Krystallisiert aus Alkohol in gelben, unscharf bei 116—119° schmelzenden Tafeln (ST., V.). — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Alkohol oder Benzol (ST., V.). Bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf die Lösung in Benzol erhält man ein amorphes gelbes Produkt (ST., V.). Liefert beim Behandeln mit Chloracetylchlorid und Pyridin in Äther, anfangs unter Kühlung, γ-Chlor-α-phenyliminomethyl-acetessigsäure-äthylester (S. 274); daneben entsteht bisweilen β-Chloracetylanilino-acrylsäure-äthylester (S. 255) (BENARY, KONRAD, *B.* 56, 46).

α-Oxo-buttersäure-methylanilid $C_{11}H_{13}O_2N$ = C_6H_5·N(CH_3)·CO·CO·C_2H_5. *B.* Durch Einw. von 4 Mol Äthylmagnesiumbromid auf N.N'-Dimethyl-oxanilid (S. 166) in Äther unter Kühlung (ADAMS, BRAMLET, TENDICK, *Am. Soc.* 42, 2374). — Hellgelbes Öl. Kp_{17}: 165°.

β-Phenylimino-buttersäure-äthylester, Acetessigsäure-äthylester-anil bzw. **β-Anilino-crotonsäure-äthylester** $C_{12}H_{15}O_2N$ = C_6H_5·N:C(CH_3)·CH_2·CO_2·C_2H_5 bzw. C_6H_5·NH·C(CH_3): CH·CO_2·C_2H_5 (H 518; E I 275). Gibt bei der Hydrierung bei Gegenwart von kolloidalem Platin in Alkohol β-Anilino-buttersäure-äthylester (SKITA, WULFF, *A.* 453, 210). Liefert mit p-Chinon in Aceton 1-Phenyl-5-oxy-2-methyl-indol-carbonsäure-(3)-äthylester (NENITZESCU, *Bulet. Soc. chim. România* 11, 37; *C.* 1929 II, 2332).

Acetessigsäure-anilid, „Acetessiganilid" $C_{10}H_{11}O_2N$ = C_6H_5·NH·CO·CH_2·CO·CH_3 bzw. desmotrope Form (H 518; E I 275). *B.* und *Darst.* Durch Kochen von Anilin mit Acetessigester und wenig Pyridin in Toluol oder Xylol (FIERZ-DAVID, ZIEGLER, *Helv.* 11, 779; H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943],

S. 137). Zur Bildung durch Erhitzen von Anilin mit Acetessigester ohne Lösungsmittel (H 518) vgl. ROWE, BURR, CORBISHLEY, *J. Soc. Dyers Col.* **42** [1926], 81; PFEIFFER, *J. pr.* [2] **111**, 241; **114**, 56; LIMPACH, *B.* **64** [1931], 970. Darstellung durch Einw. von Diketen (E II 7, 525, 943) auf Anilin in Benzol: WILLIAMS, KRYNITZKY, *Org. Synth.* **21** [1941], 4. — Blättchen oder Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 86° (PF.). — Beim Einleiten von Chlor in eine äther. Suspension von Acetessigsäure-anilid entstehen α.α-Dichlor-acetessigsäure-[4-chlor-anilid] und große Mengen öliger Produkte (BÜLOW, KING, *A.* **439**, 212). Acetessigsäure-anilid gibt beim Kochen mit Dischwefeldichlorid S_2Cl_2 in Benzol geringe Mengen „Dithioacetoacetanilid" $C_{10}H_9O_2NS_2$ (Krystalle aus Benzol + Petroläther), das beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,5) in ein Dinitroderivat $C_{10}H_7O_6N_3S_2$ (braunes Pulver; zersetzt sich bei 167°) übergeht (NAIK, AVASARE, *Soc.* **121**, 2594). Gibt in kalter ätherischer Suspension mit 1 Mol Sulfurylchlorid α-Chlor-acetessigsäure-anilid, mit 3 Mol Sulfurylchlorid α.α-Dichlor-acetessigsäure-anilid (B., K.).

β-Imino-buttersäure-anilid bzw. **β-Amino-crotonsäure-anilid** $C_{10}H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH_3$ bzw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH:C(NH_2)\cdot CH_3$ (H 518). Liefert beim Behandeln mit Chloracetylchlorid und Pyridin in Äther unter Eiskühlung β-Amino-α-chloracetyl-crotonsäure-anilid (S. 275); reagiert analog mit Benzoylchlorid und Cinnamoylchlorid (BENARY, KERCKHOFF, *B.* **59**, 2550).

β-Butylimino-buttersäure-anilid bzw. **β-Butylamino-crotonsäure-anilid** $C_{14}H_{20}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$ bzw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot NH\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Durch Lösen von Acetessigsäure-anilid und Butylamin in sehr wenig Alkohol (BÜLOW, KING, *A.* **439**, 213). — Nadeln (aus Alkohol). F: 98°. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser sowie bei der Einw. von verd. Salzsäure in die Ausgangsstoffe.

α-Chlor-acetessigsäure-anilid $C_{10}H_{10}O_2NCl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CHCl\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von Acetessigsäure-anilid mit 1 Mol Sulfurylchlorid in Äther unter Kühlung mit Eiswasser (BÜLOW, KING, *A.* **439**, 211). — Nadeln (aus Alkohol). F: 137,5°. Sehr leicht löslich in Methanol, Chloroform und Aceton, löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser. Unlöslich in konz. Salzsäure und konz. Salpetersäure sowie in Laugen. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 120—130° unter Bildung von Anilin, Chloraceton und Kohlendioxyd. Geht bei der Einw. von konz. Schwefelsäure in 3-Chlor-2-oxy-4-methyl-chinolin über. Gibt beim Auflösen in gesättigtem alkoholischem Ammoniak in der Kälte α-Chlor-β-amino-crotonsäure-anilid; reagiert analog mit Methylamin oder Butylamin in warmem Alkohol, während beim Kochen mit Anilin in Alkohol α.β-Dianilino-crotonsäure-anilid entsteht. Gibt mit Phenylhydrazin in siedendem Eisessig 1-Phenyl-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolon-(5) (Syst. Nr. 3588). Reagiert mit Benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Natriumacetat in kaltem Alkohol unter Bildung von Phenylhydrazonochloressigsäure-anilid (Syst. Nr. 2021).

α-Chlor-β-imino-buttersäure-anilid bzw. **α-Chlor-β-amino-crotonsäure-anilid** $C_{10}H_{11}ON_2Cl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CHCl\cdot C(:NH)\cdot CH_3$ bzw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CCl:C(NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Beim Lösen von α-Chlor-acetessigsäure-anilid in gesättigtem alkoholischem Ammoniak in der Kälte (BÜLOW, KING, *A.* **439**, 214). — Schwach gelbgrüne Krystalle (aus Alkohol). F: 143°. Löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, Ligroin und Äther. — Beständig gegen siedendes Wasser und siedenden Eisessig. Löst sich in verd. Salzsäure unter Bildung von α-Chlor-acetessigsäure-anilid.

α-Chlor-β-methylimino-buttersäure-anilid bzw. **α-Chlor-β-methylamino-crotonsäure-anilid** $C_{11}H_{13}ON_2Cl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CHCl\cdot C(:N\cdot CH_3)\cdot CH_3$ bzw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CCl:C(NH\cdot CH_3)\cdot CH_3$. *B.* Durch Eintragen von α-Chlor-acetessigsäure-anilid in warme alkoholische Methylamin-Lösung (BÜLOW, KING, *A.* **439**, 214). — Nadeln (aus Alkohol). F: 96,5°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol und Ligroin. — Beständig gegen siedendes Wasser. Gibt beim Behandeln mit verd. Salzsäure α-Chlor-acetessigsäure-anilid.

α-Chlor-β-butylimino-buttersäure-anilid bzw. **α-Chlor-β-butylamino-crotonsäure-anilid** $C_{14}H_{19}ON_2Cl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CHCl\cdot C(CH_3):N\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$ bzw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CCl:C(CH_3)\cdot NH\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BÜLOW, KING, *A.* **439**, 214). — Nadeln (aus Alkohol). F: 65°. Löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol und Ligroin. — Sehr unbeständig.

α.α-Dichlor-acetessigsäure-anilid $C_{10}H_9O_2NCl_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CCl_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von Acetessigsäure-anilid mit 3 Mol Sulfurylchlorid (BÜLOW, KING, *A.* **439**, 212). — Krystalle. F: ca. 46—47°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin.

Acetylthioessigsäure-anilid $C_{10}H_{11}ONS = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Hydrolyse von Diacetylthioessigsäure-anilid (S. 275) mit verd. Kalilauge bei Raumtemperatur (WORRALL, *Am. Soc.* **42**, 1058). — Gelbe Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 63,5—64°. Die Schmelze läßt sich leicht unterkühlen. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Äther, schwer in heißem Wasser.

Lävulinsäure-anilid $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. LUKEŠ, PRELOG, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 282, 617; *C.* **1929** II, 719; **1930** I, 2092. — *B.* Bei der Einw. von Anilin auf 5-Oxo-2-methyl-4.5-dihydro-furan (Syst. Nr. 2460) oder auf γ-Acetoxy-γ-valerolacton (Syst. Nr. 2506) (L., PR., *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 284; *C.* **1929** II, 719). — Nadeln (aus Benzol). F: 102°.

γ-Phenylimino-n-valeriansäure-anilid, Anil des Lävulinsäure-anilids $C_{17}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH_3$. *B.* Aus Lävulinsäure-anilid und Anilin in Toluol (LUKEŠ, PRELOG, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 286; *C.* **1929** II, 719). — Krystalle (aus Aceton). F: 145° (unter teilweiser Zersetzung). — Zerfällt beim Kochen mit Wasser wieder in Lävulinsäure-anilid und Anilin.

γ-Oxo-n-capronsäure-anilid, Homolävulinsäure-anilid $C_{12}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen 5-Oxo-2-äthyl-4.5-dihydro-furan und Anilin (LUKEŠ, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 465; *C.* **1929** II, 2459). — Krystalle (aus Benzol). F: 92°.

Trimethylbrenztraubensäure-anilidoxim, Anilinoisonitrosopinakolin $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$ bzw. desmotrope Form. *B.* Durch Behandeln von Trimethylbrenztraubenhydroximsäurechlorid (E II **3**, 439) mit 2 Mol Anilin in Äther, anfangs unter Kühlung (RHEINBOLDT, SCHMITZ-DUMONT, *A.* **444**, 122). — Prismen (aus Ligroin). F: 103—104°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Toluol, schwer in Ligroin. Unlöslich in Natronlauge; bei längerer Einw. erfolgt Zersetzung. — Beim Schütteln einer äther. Lösung mit Natriumnitrit-Lösung und verd. Schwefelsäure entsteht 7-Nitro-3-trimethylacetyl-[benzo-1.2.4-oxdiazin] (Formel I; Syst. Nr. 4548).

I. $O_2N\cdot C_6H_3<\begin{matrix}NH-C\cdot CO\cdot C(CH_3)_3\\ O\text{———}N\end{matrix}$ (Ring: C_6H_3, NH, C=N, O)

II. $C_6H_5\cdot N:C<\begin{matrix}CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\\ CH_2\text{————}CH_2\end{matrix}$

III. $C_6H_5\cdot NH\cdot C<\begin{matrix}C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\\ CH_2\text{————}CH_2\end{matrix}$

2-Phenylimino-cyclopentan-carbonsäure-(1)-äthylester bzw. **2-Anilino-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester** $C_{14}H_{17}O_2N$, Formel II bzw. III. *B.* Bei längerem Aufbewahren von Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester mit Anilin im Vakuum über Calciumchlorid (BLOUNT, PERKIN, PLANT, *Soc.* **1929**, 1982; vgl. LINSTEAD, WANG, *Soc.* **1937**, 810). — Prismen (aus Petroläther). F: 58,5° (L., W.). — Liefert beim Erhitzen auf 260° 4-Oxy-2.3-trimethylen-chinolin (Syst. Nr. 3115) (B., PE., PL.).

Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-anilid $C_{12}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot HC<\begin{matrix}CO\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}$. *B.* Durch kurzes Kochen von Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester mit 1 Mol Anilin und anschließendes Aufbewahren (BLOUNT, PERKIN, PLANT, *Soc.* **1929**, 1983). — Nadeln (aus Petroläther). F: 104°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 2-Oxy-3.4-trimethylen-chinolin (Syst. Nr. 3115).

2-Phenylimino-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester bzw. **2-Anilino-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester** $C_{15}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot N:C<\begin{matrix}CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\\ CH_2\text{————}CH_2\end{matrix}>CH_2$ bzw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C<\begin{matrix}C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\\ CH_2\text{————}CH_2\end{matrix}>CH_2$ (vgl. H 520). *B.* Beim Aufbewahren von Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester mit Anilin im Vakuum über Calciumchlorid (BLOUNT, PERKIN, PLANT, *Soc.* **1929**, 1978, 1986; SEN, BASU, *J. indian chem. Soc.* **6**, 311, 318; **7**, 436, 438; *C.* **1929** II, 1007; **1930** II, 2136). Konnte nach den Angaben von KÖTZ, MERKEL (*J. pr.* [2] **79**, 123; H 520) nicht erhalten werden (BL., PE., PL.; S., BA.). — Prismen (aus Methanol). F: 58,5° (BL., PE., PL.; S., BA.). Löslich in Alkohol, Äther und Petroläther (S., BA.). — Liefert bei kurzem Erhitzen auf 260—265° 1.2.3.4-Tetrahydro-acridon (Syst. Nr. 3115) (BL., PE., PL.; S., BA.).

Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-anilid $C_{13}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot HC<\begin{matrix}CO\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>CH_2$. *B.* Beim Kochen von Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester mit Anilin (BLOUNT, PERKIN, PLANT, *Soc.* **1929**, 1986; SEN, BASU, *J. indian chem. Soc.* **6**, 313; *C.* **1929** II, 1007). — Prismen (aus Benzol + Petroläther oder Äther + Petroläther). F: 105—105,5° (BL., PE., PL.), 104—105° (S., BA.). Unlöslich in Petroläther, löslich in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in heißem Wasser (S., BA.). Unlöslich in starker Natronlauge (S., BA.). Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine violette Färbung (S., BA.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 5.6.7.8-Tetrahydro-phenanthridon (Syst. Nr. 3115) (BL., PE., PL.; S., BA.).

α-Phenylimino-phenylessigsäure-amid, Anil des Phenylglyoxylsäure-amids $C_{14}H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot N:C(CO\cdot NH_2)\cdot C_6H_5$ (H 521). Wurde von BARROW, THORNEYCROFT (*Soc.* **1939**, 770,

772) als β-Form des Phenylglyoxylsäure-nitril-[oxim-N-phenyläthers] $C_6H_5\cdot N(:O):C(CN)\cdot C_6H_5$ [1]) erkannt.

Phenylglyoxylsäure-anilid $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_5$ (H 521). *B.* Durch Hydrolyse von niedrigerschmelzendem α-Oximino-phenylessigsäure-anilid (s. u.) mit siedender 2n-Schwefelsäure (BORSCHE, FRITZSCHE, *B.* **59**, 275). Aus der α- und der β-Form des Formylphenylessigsäure-anilids (S. 271) beim Aufbewahren an der Luft oder beim Behandeln mit Permanganat in Aceton (WISLICENUS, ERBE, *A.* **421**, 148). — F: 63—64° (W., E.).

Höherschmelzendes α-Oximino-phenylessigsäure-anilid, α-Oxim des Phenylglyoxylsäure-anilids, syn-Phenylglyoximsäure-anilid $C_{14}H_{12}O_2N_2$, Formel IV (H 521). Zur Konfiguration vgl. BORSCHE, FRITZSCHE, *B.* **59**, 275; J. MEISENHEIMER, W. THEILACKER in K. FREUDENBERG, Stereochemie [Leipzig-Wien 1933], S. 1046.

Niedrigerschmelzendes α-Oximino-phenylessigsäure-anilid, β-Oxim des Phenylglyoxylsäure-anilids, anti-Phenylglyoximsäure-anilid $C_{14}H_{12}O_2N_2$, Formel V. Zur Konfiguration vgl. BORSCHE, FRITZSCHE, *B.* **59**, 275; J. MEISENHEIMER, W. THEILACKER in K. FREUDENBERG, Stereochemie [Leipzig-Wien 1933], S. 1046. — *B.* Durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf Isonitrosoacetanilid in eiskalter 10%iger Natronlauge (B., F., *B.* **59**, 274). Beim Behandeln der Verbindung $C_{16}H_{15}O_6N_3$ (E II **10**, 460) mit Anilin in der Kälte (PONZIO, DE PAOLINI, *G.* **57**, 647). — Blättchen oder Nadeln (aus Benzol). F: 154—155° (P., DE P.; B., F.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol und Wasser (B., F.). — Gibt beim Kochen mit 2n-Schwefelsäure Phenylglyoxylsäure-anilid (B., F.).

α-Benzoyloximino-phenylessigsäure-anilid $C_{21}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Behandeln von niedrigerschmelzendem α-Oximino-phenylessigsäure-anilid mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung (BORRINO, *G.* **56**, 725). — Nadeln (aus Alkohol). F: 157—158° (B.; PONZIO, DE PAOLINI, *G.* **57**, 647). Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, löslich in kaltem Chloroform und Aceton, unlöslich in Äther und Ligroin (B.).

$C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C\cdot C_6H_5$ $\Vert$ $HO\cdot N$	$C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C\cdot C_6H_5$ $\Vert$ $N\cdot OH$	$C_6H_5\cdot NH\cdot C$——$C\cdot C_6H_5$ $\Vert$ $\Vert$ $HO\cdot N$ $HO\cdot N$	$C_6H_5\cdot NH\cdot C$——$C\cdot C_6H_5$ $\Vert$ $\Vert$ $HO\cdot N$ $N\cdot OH$
IV.	V.	VI.	VII.

Benzoylformhydroximsäure-anilid, ω-Anilino-ω-isonitroso-acetophenon $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Form (E I 276). Blättchen (aus Toluol). F: 147° (RHEINBOLDT, SCHMITZ-DUMONT, *A.* **444**, 128). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin und Toluol, unlöslich in Wasser (RH., SCH.-D.). — Gibt mit Hydroxylaminhydrochlorid in Natronlauge β-Anilinophenylglyoxim (s. u.) (BORRINO, *G.* **56**, 724). Liefert beim Auflösen in Acetanhydrid das Monoacetylderivat (s. u.), beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge das Dibenzoylderivat (S. 270) (B.).

Monoacetylderivat, ω-Acetoximino-ω-anilino-acetophenon $C_{16}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Lösen von ω-Anilino-ω-isonitroso-acetophenon in Acetanhydrid (BORRINO, *G.* **56**, 725). — Nadeln (aus Alkohol). F: 126°. Löslich in kaltem Chloroform und Aceton, schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol sowie in Äther und in heißem Wasser, unlöslich in Ligroin.

Höherschmelzendes α-Oximino-phenylessigsäure-anilidoxim, α-Anilinophenylglyoxim $C_{14}H_{13}O_2N_3$, Formel VI bzw. desmotrope Form (H 521). Zur Konfiguration vgl. PONZIO, AVOGADRO, *G.* **53**, 306; J. MEISENHEIMER, W. THEILACKER in K. FREUDENBERG, Stereochemie [Leipzig-Wien 1933], S. 1060. — *B.* Entsteht bei der Einw. von Anilin auf Phenylfuroxan in Wasser als einziges Reaktionsprodukt, in Benzol (vgl. H 521) neben einer bei 202° schmelzenden Substanz (P., A., *G.* **53**, 307). — Krystalle (aus Wasser, verd. Alkohol oder Chloroform). F: 187—188°; verändert sich einige Grade oberhalb des Schmelzpunktes. In der Kälte löslich in Alkohol, Äther und Aceton, sehr schwer löslich in Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin und Wasser. Löslich in verd. Salzsäure und Schwefelsäure; aus alkal. Lösungen durch Essigsäure fällbar. Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. — Geht beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Essigsäure in die bei 124° schmelzende Form (β-Anilinophenylglyoxim, s. u.) über. Verändert sich beim Lösen in verd. Salpetersäure. Gibt mit Acetanhydrid und Natriumacetat das Diacetylderivat (S. 270), mit Benzoylchlorid und Natronlauge das Dibenzoylderivat (S. 270). — Hydrochlorid $C_{14}H_{13}O_2N_3 + HCl$. Nadeln. F: 208—209° (Zers.). Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. An der Luft ziemlich beständig; wird durch kaltes Wasser zersetzt.

Niedrigerschmelzendes α-Oximino-phenylessigsäure-anilidoxim, β-Anilinophenylglyoxim $C_{14}H_{13}O_2N_3$, Formel VII bzw. desmotrope Form. Zur Konfiguration vgl. die Angaben im

---

[1]) Die α-Form dieser Verbindung (F: 171°) wird nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] beschrieben (vgl. BARROW, THORNEYCROFT, *Soc.* **1934**, 725; **1939**, 772).

vorangehenden Artikel. — *B.* Durch Kochen von Phenylchlorglyoxim (E II **10**, 461) mit 1 Mol Anilin in Alkohol (PONZIO, AVOGADRO, *G.* **53**, 309). Aus dem Natriumsalz des ω-Anilino-ω-isonitroso-acetophenons (S. 269) und Hydroxylaminhydrochlorid in verd. Natronlauge (BORRINO, *G.* **56**, 724). Aus α-Anilinophenylglyoxim (S. 269) beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Essigsäure (P., A., *G.* **53**, 309). — Prismen oder Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 124° (unter geringer Zersetzung) (P., A.). Leicht löslich in heißem Benzol und Chloroform, löslich in kaltem Alkohol, Aceton und Äther, fast unlöslich in heißem Ligroin und kaltem Wasser (P., A.). Löslich in Alkalilaugen (P., A.). Gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung (P., A.). — Greift in Wasser Nickel langsam in der Kälte, rasch in der Hitze, Kobalt und Kupfer nur in der Hitze an (P., A.). Gibt mit Acetanhydrid das Diacetylderivat (s. u.) (P., A.), mit Benzoylchlorid und Natronlauge das Tribenzoylderivat (s. u.) (B.). — Hydrochlorid $C_{14}H_{13}O_2N_3 + HCl$. Tafeln (aus verd. Salzsäure). F: 210—211° (Zers.) (P., A.). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther. Ziemlich beständig an der Luft. Wird durch heißes Wasser leicht hydrolysiert. — Nitrat. Unbeständig. Schwer löslich in Wasser (P., A.). — Nickelsalz $Ni(C_{14}H_{12}O_2N_3)_2 + 2H_2O$. *B.* Aus β-Anilinophenylglyoxim durch Behandeln mit Nickel in Wasser oder mit Nickelacetat in essigsaurer Lösung (P., A., *G.* **53**, 310). Dunkelrote Prismen oder hellbraune Blättchen (aus Chloroform) (P., A.), rotbraune Nadeln (aus Chloroform) (B.). Gibt das Krystallwasser bei 100° ab (P., A.). F: 268° (Zers.) (P., A.; B.). Sehr schwer löslich in kaltem Chloroform, fast unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser (P., A.). Wird durch verd. Mineralsäuren rasch, durch 50%ige Essigsäure und 20%ige Natronlauge langsam zersetzt (P., A.). Reagiert nicht mit wäßr. Ammoniak (P., A.).

Diacetylderivat des α-Anilinophenylglyoxims $C_{18}H_{17}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Anilinophenylglyoxim und Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (PONZIO, AVOGADRO, *G.* **53**, 308). — Nadeln (aus Alkohol). F: 179°. Löslich in Chloroform, schwer löslich in kaltem Aceton, sehr schwer in Äther, Benzol und kaltem Alkohol, unlöslich in Ligroin und Wasser. — Liefert beim Behandeln mit 20%iger Natronlauge α-Anilinophenylglyoxim und geringere Mengen 4-Anilino-3-phenylfurazan (Syst. Nr. 4548).

Diacetylderivat des β-Anilinophenylglyoxims $C_{18}H_{17}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (PONZIO, AVOGADRO, *G.* **53**, 310). — Nadeln (aus Alkohol). F: 150° (P., A.; BORRINO, *G.* **56**, 724). Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in kaltem Chloroform und Aceton, schwer löslich in Äther, sehr schwer in kaltem Benzol, fast unlöslich in heißem Ligroin, unlöslich in Wasser (P., A.).

Dibenzoylderivat des α-Anilinophenylglyoxims $C_{28}H_{21}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Behandeln von α-Anilinophenylglyoxim mit Benzoylchlorid und Natronlauge (PONZIO, AVOGADRO, *G.* **53**, 308). — Krystalle (aus Alkohol). F: 201°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr schwer in Chloroform, Benzol und Aceton, unlöslich in Äther und Ligroin. — Beständig gegen heiße 20%ige Natronlauge.

Phenylglyoxylsäure-methylanilid $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Behandeln von N.N′-Dimethyl-oxanilid (S. 166) mit überschüssigem Phenylmagnesiumbromid in Äther (ADAMS, BRAMLET, TENDICK, *Am. Soc.* **42**, 2374; **44**, 873). — Nadeln (aus Petroläther + Äther). F: 83—84°.

Dibenzoylderivat des ω-Anilino-ω-isonitroso-acetophenons $C_{28}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von ω-Anilino-ω-isonitrosoacetophenon mit Benzoylchlorid und Natronlauge (BORRINO, *G.* **56**, 725). — Nadeln (aus Alkohol). F: 158—159°. Ziemlich leicht löslich in warmem Äther und Benzol, löslich in kaltem Chloroform und Aceton, schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr schwer in heißem Ligroin.

Tribenzoylderivat des β-Anilinophenylglyoxims $C_{35}H_{25}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Behandeln von β-Anilinophenylglyoxim mit Benzoylchlorid in 20%iger Natronlauge (BORRINO, *G.* **56**, 724). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 157—158°. Schwer löslich in kaltem Chloroform, Benzol und Aceton, sehr schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther und Ligroin.

2-Phenyliminomethyl-benzoesäure, Phthalaldehydsäure-anil bzw. **3-Anilino-phthalid** $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ bzw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot HC{<}{}^{C_6H_4}_{O}{>}CO$ (H 521). Nadeln (aus Alkohol). F: 178° (korr.) (GARDNER, *Am. Soc.* **49**, 1832).

Benzoylessigsäure-anilid $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 522). Darstellung aus Anilin und Benzoylessigsäure-äthylester in trockenem Xylol bei 145—150°: KIBLER, WEISSBERGER, *Org. Synth.* **25** [1945], 7. — F: 108° (BENARY, KERCKHOFF, *B.* **59**, 2548).

α-Phenylimino-hydrozimtsäure, Phenylbrenztraubensäure-anil $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot N:C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 131—132° (DIELS, *A.* **432**, 39).

2-Nitro-phenylbrenztraubensäure-äthylester-anil $C_{17}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 2-Nitro-phenylbrenztraubensäure-äthylester beim Erwärmen mit Anilin auf dem Wasserbad oder beim Behandeln des Kaliumsalzes mit Anilinhydrochlorid (WISLICENUS, THOMA, *A.* **436**, 48). — Rote Prismen (aus Alkohol). F: 92°. Leicht löslich in Äther und Chloroform, schwer in Ligroin. — Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Alkohol. Die Lösung in Äther gibt mit 1 Mol Brom in Chloroform 2-Nitro-phenylbrenztraubensäure-äthylester-[4-brom-anil] (S. 354).

4-Nitro-phenylbrenztraubensäure-äthylester-anil $C_{17}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Nitro-phenylbrenztraubensäure-äthylester mit Anilin auf 140° (WISLICENUS, SCHULTZ, *A.* **436**, 59). — Orangerote Tafeln (aus Alkohol + Äther). F: 76°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, etwas schwerer in Äther.

β-Phenylimino-α-phenyl-propionsäure-nitril bzw. **α-Anilinomethylen-benzylcyanid** $C_{15}H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH(CN) \cdot C_6H_5$ bzw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH:C(CN) \cdot C_6H_5$ (H 522). Vgl. dazu RUPE, GRÜNHOLZ, *Helv.* **6**, 109.

Formylphenylessigsäure-anilid bzw. **Oxymethylen-phenylessigsäure-anilid** $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CHO$ bzw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(C_6H_5):CH \cdot OH$. Existiert in zwei, vermutlich stereoisomeren Enolformen, einer α-Form (F: 68°) und einer β-Form (F: 98°), die sich leicht ineinander überführen lassen; über die Konfiguration der beiden Formen läßt sich nichts aussagen (WISLICENUS, ERBE, *A.* **421**, 121, 124, 125). Bestimmung des Enolgehalts der beiden Formen durch Bromtitration: W., E., *A.* **421**, 136. — *B.* Man setzt Phenylessigsäureanilid in Äther mit 2 Atomen Natrium um, versetzt das Reaktionsgemisch mit Alkohol und mit 1,2 Mol Äthylformiat und zerlegt die entstandene Natriumverbindung mit eiskalter verdünnter Schwefelsäure; das überwiegend aus der β-Form bestehende Reaktionsprodukt gibt beim Umkrystallisieren aus Eisessig oder Äther die β-Form, beim Umkrystallisieren aus Benzol die α-Form (W., E., *A.* **421**, 130, 131, 132).

a) α-Form. Tafeln (aus Benzol oder Petroläther). F: 68° (W., E., *A.* **421**, 121, 131). Sehr leicht löslich in Benzol, löslich in Alkohol, schwer löslich in Petroläther; leichter löslich als die β-Form. — Umwandlung in die β-Form und weitere Reaktionen s. u.

b) β-Form. Blättchen (aus Äther, Eisessig oder Aceton). F: 98°; gelegentlich wurden auch etwas höhere Schmelzpunkte beobachtet (W., E., *A.* **421**, 122, 132). Schwerer löslich als die α-Form. — Umwandlung in die α-Form und weitere Reaktionen s. im folgenden Abschnitt.

Chemisches Verhalten von α- und β-Formylphenylessigsäure-anilid: WISLICENUS, ERBE, *A.* **421**, 121—125, 132—148. Die α-Form geht beim Aufbewahren unter Luftabschluß, rascher beim Erwärmen, sowie bei Berührung der festen Substanz mit zur Lösung unzureichenden Mengen Benzol in die β-Form über; die β-Form wandelt sich beim Umkrystallisieren aus Benzol und bei längerem Kochen mit Petroläther in die α-Form um. Beim Erhitzen auf 120—140° entstehen β-Anilino-α-phenylacrylsäure-anilid (S. 272), N.N'-Diphenyl-harnstoff, Phenylacetaldehyd und Kohlendioxyd. Beim Aufbewahren an der Luft geht die β-Form rasch, die α-Form langsamer unter Abspaltung von Ameisensäure in Phenylglyoxylsäure-anilid über, das auch bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton erhalten wird. Beide Formen gehen beim Sättigen der alkoh. Lösung mit Chlorwasserstoff oder besser beim Eintragen in konz. Schwefelsäure in 2-Oxy-3-phenyl-chinolin über. Beide Formen addieren ziemlich rasch Methanol bzw. Alkohol unter Bildung des Methyl- bzw. Äthylalkoholats (S. 272). Die α-Form gibt beim Erwärmen mit Anilin β-Anilino-α-phenyl-acrylsäure-anilid. Diese Verbindung entsteht auch bei der Einw. von Phenylisocyanat auf die α- oder β-Form; bei einem Versuch wurde hierbei eine Verbindung $C_{22}H_{18}O_3N_2$ (Nadeln aus Aceton; F: 158—160° [Zers.]) erhalten. Formylphenylessigsäure-anilid gibt mit Phenylhydrazin in siedendem Alkohol ein Phenylhydrazon $C_{21}H_{19}ON_3$ (F: 170—171°). Beide Formen geben in frisch bereiteter alkoholischer Lösung mit wenig Eisenchlorid eine tiefviolette Färbung, die bei weiterem Zusatz von Formyl-phenylessigsäure-anilid oder von Natriumacetat in Rot übergeht.

Metallverbindungen: WISLICENUS, ERBE, *A.* **421**, 138. — Natriumverbindung und Kaliumverbindung sind gelbliche, in trockenem Zustand haltbare, krystalline Niederschläge, die sich in Wasser mit stark alkalischer Reaktion unter rascher Umwandlung in Phenylessigsäure-anilid lösen. Sie lösen sich in heißem Alkohol, krystallisieren aber nicht wieder aus. Alkoh. Eisenchlorid-Lösung gibt eine rote Färbung. — $Cu(C_{15}H_{12}O_2N)_2$. Dunkelgrüne mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). F: 172—173°. Leicht löslich in siedendem Benzol, ziemlich leicht in heißem Alkohol, schwer in Äther. Gibt in Alkohol mit wenig Eisenchlorid purpurrote, mit mehr Eisenchlorid violette bis dunkelblaue Färbungen. — $Cu(C_{15}H_{12}O_2N)_2 + C_6H_6$. Dunkelgrüne Nadeln (aus Alkohol), dunkelgrüne Prismen (aus Benzol). Gibt das Krystallbenzol bei 110° ab. — $Fe(C_{15}H_{12}O_2N)_3$. Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 207—209°. Sehr leicht löslich in Benzol, fast unlöslich in Petroläther. Die blutrote alkoholische Lösung wird auf weiteren Eisenchlorid-Zusatz erst violett, dann blau.

Methylalkoholat des Formylphenylessigsäure-anilids $C_{16}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Umkrystallisieren von α- oder β-Formylphenylessigsäure-anilid aus Methanol oder durch Einw. von Methanol auf eine konz. Lösung der α-Form in Benzol (WISLICENUS, ERBE, *A.* **421**, 135, 136). — Nadeln. Schmilzt bei 107—108° unter Abspaltung von Methanol. 25 cm³ Benzol von 45° lösen 0,1 g. Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol erst nach 10 Min. eine violette Färbung. — Etwas beständiger als das Äthylalkoholat. Gibt bei 10-stdg. Erhitzen im Vakuum auf ca. 70° die β-Form, beim Kochen mit Benzol die α-Form des Formylphenylessigsäure-anilids.

Äthylalkoholat des Formylphenylessigsäure-anilids $C_{17}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(OH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Umkrystallisieren der α- oder β-Form des Formylphenylessigsäure-anilids aus Alkohol (WISLICENUS, ERBE, *A.* **421**, 134). — Nadeln. Schmilzt zwischen 104° und 106° unter Abspaltung von Alkohol. Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol erst nach 7—8 Min. eine violette Färbung. — Zersetzt sich leicht an der Luft und im Vakuum. Beim Behandeln mit Petroläther entsteht die α-Form des Formylphenylessigsäure-anilids.

β-Phenylimino-α-phenyl-propionsäure-anilid, α-Phenyliminomethyl-phenylessigsäure-anilid bzw. **β-Anilino-α-phenyl-acrylsäure-anilid, α-Anilinomethylen-phenylessigsäure-anilid** $C_{21}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH{:}N\cdot C_6H_5$ bzw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(C_6H_5){:}CH\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht aus Formylphenylessigsäure-anilid (S. 271) beim Erhitzen auf 120—140° neben anderen Produkten (WISLICENUS, ERBE, *A.* **421**, 140), beim Erwärmen mit überschüssigem Anilin auf dem Wasserbad (W., E., *A.* **421**, 142) oder beim Aufbewahren mit Phenylisocyanat im Rohr (W., E., *A.* **421**, 145). — Tafeln (aus Aceton oder Benzol), Nadeln (aus Petroläther); aus Methanol oder Alkohol erhält man bei langsamer Krystallisation Tafeln, bei rascher Krystallisation Nadeln. Beide Formen schmelzen bei 107—108°. — Entfärbt alkoh. Bromlösung.

p-Tolyl-glyoxylsäure-anilid $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von α-Oximino-4-methyl-phenylessigsäure-anilid mit 2n-Schwefelsäure (BORSCHE, FRITZSCHE, *B.* **59**, 275). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 124°.

α-Oximino-4-methyl-phenylessigsäure-anilid, p-Tolyl-glyoximsäureanilid $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C({:}N\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von Isonitrosoacetanilid mit p-Toluoldiazoniumchlorid in eiskalter 10%iger Natronlauge (BORSCHE, FRITZSCHE, *B.* **59**, 275). — Prismen (aus Benzol). F: 164—165°.

p-Tolylglyoxylsäure-methylanilid $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von N.N′-Dimethyl-oxanilid (S. 166) mit überschüssigem p-Tolylmagnesiumbromid in Äther (ADAMS, BRAMLET, TENDICK, *Am. Soc.* **42**, 2374). — Krystalle (aus 85%igem Alkohol). F: 128—129°.

β-Phenylimino-α-phenyl-butyronitril, Anil des α-Acetyl-benzylcyanids $C_{16}H_{14}N_2 = C_6H_5\cdot N{:}C(CH_3)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus α-Acetyl-benzylcyanid (E II **10**, 485) und Anilin bei Gegenwart von etwas Kaliumcyanid in Alkohol + Eisessig (HELLER, *J. pr.* [2] **120**, 196). — Nadeln (aus verd. Alkohol), Blättchen (aus Ligroin + Benzol). F: 102—103°. Sehr leicht löslich. — Wird bei kurzem Erhitzen mit Eisessig und etwas konz. Salzsäure auf dem Wasserbad gespalten.

[3.5-Dimethyl-2-formyl-benzoesäure]-anilid $C_{16}H_{15}O_2N$, Formel I. *B.* Beim Erhitzen von [3.5-Dimethyl-2-phenyliminomethyl-benzoesäure]-anilid mit ziemlich konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (PERKIN, TAPLEY, *Soc.* **125**, 2436). — Tafeln (aus Methanol). F: 174°. Unlöslich in kalter verdünnter Sodalösung.

I. (Benzolring mit CH_3, $\cdot CHO$, $\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$, $CH_3\cdot$) II. (Benzolring mit CH_3, $\cdot CH{:}N\cdot C_6H_5$, $\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$, $CH_3\cdot$) III. (Benzolring mit CH_3, $\cdot CH{:}N\cdot C_6H_5$, $\cdot CH_3$, $HO_2C\cdot$)

[3.5-Dimethyl-2-phenyliminomethyl-benzoesäure]-anilid $C_{22}H_{20}ON_2$, Formel II. *B.* Beim Erhitzen von 4.6-Dimethyl-2-carboxy-phenylglyoxylsäure mit 2 Mol Anilin in Wasser (PERKIN, TAPLEY, *Soc.* **125**, 2436). — Nadeln (aus Methanol). F: 213°. — Geht beim Erhitzen mit Salzsäure in die vorangehende Verbindung über.

3.5-Dimethyl-4-phenyliminomethyl-benzoesäure, Anil des 2.6-Dimethyl-4-carboxy-benzaldehyds $C_{16}H_{15}O_2N$, Formel III. *B.* Aus dem Anilinsalz der α-Phenylimino-2.6-dimethyl-4-carboxy-phenylessigsäure (S. 280) beim Kochen mit Wasser oder Xylol (PERKIN, TAPLEY, *Soc.* **125**, 2435). — Citronengelbe Nadeln (aus Methanol); krystallisiert aus Benzol in Tafeln und in Nadeln, die beim Aufbewahren in der Mutterlauge in die Tafeln übergehen. F: 185—186°. Leicht löslich in Aceton und Äther und in siedendem Benzol. Löslich in kalter verdünnter Sodalösung.

α-Phenylimino-2-methyl-5-isopropyl-phenylessigsäure, 2-Methyl-5-isopropyl-phenylglyoxylsäure-anil $C_{18}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot N{:}C(CO_2H)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von 2-Methyl-5-isopropyl-phenylglyoxylsäure mit überschüssigem Anilin (VERLEY, *Bl.* [3] **17**

[1897], 913; CHUIT, BOLLE, *Bl.* [4] **35**, 203; vgl. a. BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 942). — Kp_{10}: 210° (BOU.); Kp_{14}: 200—202° (CH., B.). — Gibt beim Erwärmen mit verd. Salzsäure oder verd. Schwefelsäure 2-Methyl-5-isopropyl-benzaldehyd (V.; BOU.; CH., B.).

Benzylidenbrenztraubensäure-anil, Cinnamoylameisensäure-anil $C_{16}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot N:C(CO_2H) \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Anilin auf Cinnamoylameisensäure in Alkohol (BODFORSS, *A.* **455**, 55; vgl. SKITA, WULFF, *A.* **455**, 29). Neben 4.5-Dioxo-1.2-diphenyl-pyrrolidin bei der Einw. von Brenztraubensäure auf Benzalanilin in Alkohol + Pyridin (B.). — Gelbe Krystalle. Schmilzt bei 158° unter Braunfärbung und Zersetzung (B.). Ziemlich leicht löslich in Pyridin, schwer in Alkohol, Äther, Benzol, Toluol und Chloroform; löslich in Natronlauge mit gelber Farbe (B.). — Lagert sich beim Kochen in Alkohol sowie beim Schmelzen in 4.5-Dioxo-1.2-diphenyl-pyrrolidin um (B.). — Das Natriumsalz gibt mit Silbernitrat und mit Bleinitrat Niederschläge (B.).

Benzylidenbrenztraubensäure-anilid, Cinnamoylameisensäure-anilid $C_{16}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Brenztraubensäure-anilid mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Anilin in Alkohol (BODFORSS, *A.* **455**, 54). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 153°. Schwer löslich in Alkohol. Löslich in Natronlauge, durch Salzsäure wieder fällbar.

Benzylidenbrenztraubenhydroximsäure-anilid, α'-Anilino-α'-isonitroso-α-benzyliden-aceton $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Aufbewahren von α'-Chlor-α'-isonitroso-α-benzyliden-aceton (E II **10**, 499) mit Anilin in Äther (RHEINBOLDT, SCHMITZ-DUMONT, *A.* **444**, 132). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 176—177°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in Äther und Chloroform. — Wird durch Natronlauge zersetzt.

Cinnamoylessigsäure-anilid $C_{17}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von β-Amino-α-cinnamoyl-crotonsäure-anilid (S. 276) mit verd. Schwefelsäure (BENARY, KERCKHOFF, *B.* **59**, 2549). — Nadeln (aus Alkohol). F: 107°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform und Aceton, unlöslich in Benzol und Petroläther. Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine dunkelgrüne Färbung. — Die essigsaure Lösung scheidet auf Zusatz von Kaliumnitrit einen gelben Niederschlag ab.

Anil des Indenoxalsäure-äthylesters $C_{19}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot N:C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C{<}{}^{CH}_{C_6H_4}{>}CH_2$ oder $C_6H_5 \cdot N:C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot HC{<}{}^{CH}_{C_6H_4}{>}CH$. *B.* Durch Erhitzen von Indenoxalsäure-äthylester (E II **10**, 510) mit Anilin auf 140° (WISLICENUS, HENTRICH, *A.* **436**, 22). — Braunrote Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 142° nach vorherigem Sintern. Leicht löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich beim Aufbewahren.

[1-Nitro-naphthyl-(2)]-brenztraubensäure-äthylester-anil $C_{21}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot N:C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot NO_2$. *B.* Durch Erhitzen von [1-Nitro-naphthyl-(2)]-brenztraubensäure-äthylester mit Anilin auf 120—130° (WISLICENUS, MUNDINGER, *A.* **436**, 67). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 116—117°. — Entfärbt Brom in alkoh. Lösung.

β-Phenylimino-α-[α-naphthyl]-propionsäure-äthylester, Anil des α-Naphthyl-formyl-essigsäure-äthylesters bzw. **β-Anilino-α-[α-naphthyl]-acrylsäure-äthylester** $C_{21}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH(C_{10}H_7) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bzw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH:C(C_{10}H_7) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Aufbewahren von α-Naphthyl-formyl-essigsäure-äthylester mit Anilin (WISLICENUS, BUTTERFASS, KOKEN, *A.* **436**, 75). — Krystalle (aus Alkohol). F: 94—96°. — Entfärbt Brom.

β-Phenylimino-α-[α-naphthyl]-propionsäure-nitril, Anil des α-Naphthyl-formyl-essigsäure-nitrils bzw. **β-Anilino-α-[α-naphthyl]-acrylsäure-nitril** $C_{19}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH(C_{10}H_7) \cdot CN$ bzw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH:C(C_{10}H_7) \cdot CN$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (WISLICENUS, BUTTERFASS, KOKEN, *A.* **436**, 73). — Mikroskopische Tafeln (aus Alkohol). F: 152—154°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Aceton, schwerer in Eisessig und Alkohol, schwer in Ligroin. — Wird beim Kochen mit verd. Säuren oder verd. Alkalien nicht verändert.

β-Phenylimino-α-[β-naphthyl]-propionsäure-äthylester, Anil des β-Naphthyl-formyl-essigsäure-äthylesters bzw. **β-Anilino-α-[β-naphthyl]-acrylsäure-äthylester** $C_{21}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH(C_{10}H_7) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bzw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH:C(C_{10}H_7) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (WISLICENUS, RIETHMÜLLER, *A.* **436**, 88). — Blaßgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 91—92°. — Entfärbt Brom. Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol nach längerer Zeit eine braungrüne Färbung.

β-Phenylimino-α-[β-naphthyl]-propionsäure-nitril, Anil des β-Naphthyl-formyl-essigsäure-nitrils bzw. **β-Anilino-α-[β-naphthyl]-acrylsäure-nitril** $C_{19}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH(C_{10}H_7) \cdot CN$ bzw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH:C(C_{10}H_7) \cdot CN$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (WISLICENUS, RIETHMÜLLER, *A.* **436**, 85). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 185°. — Addiert Brom. Zeigt keine Eisenchlorid-Reaktion.

β-Phenylimino-α.β-diphenyl-propionitril, ms-Cyan-desoxybenzoin-anil $C_{21}H_{16}N_2 = C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH(CN)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von ms-Cyan-desoxybenzoin mit Anilin auf 200—220° (WISLICENUS, EICHERT, MARQUARDT, *A.* **436**, 92). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 201°.

Phenyl-benzoyl-essigsäure-anilid $C_{21}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$ (E I 277). *B.* Durch Erhitzen von Phenyl-benzoyl-essigsäure-äthylester mit Anilin auf 185° (WISLICENUS, EICHERT, MARQUARDT, *A.* **436**, 93).

α-Benzhydryl-acetessigsäure-methylanilid $C_{24}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH(C_6H_5)_2$. Zur Konstitution vgl. NENITZESCU, *Bulet. Soc. chim. România* **12**, 48; *C.* **1930** II, 3014. — *B.* Durch aufeinanderfolgende Umsetzung von Zimtsäure-methylanilid mit Phenylmagnesiumbromid und mit Acetylchlorid in siedender ätherischer Lösung (MAXIM, IOANID, *Bulet. Soc. chim. România* **10**, 116; *C.* **1929** I, 2162). — Krystalle (aus Alkohol). F: 154° (M., I.). — Liefert beim Kochen mit 20%iger alkoholischer Kalilauge β.β-Diphenyl-propionsäure-methylanilid (M., I.).

α-Benzhydryl-acetessigsäure-äthylanilid $C_{25}H_{25}O_2N = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH(C_6H_5)_2$. Zur Konstitution vgl. NENITZESCU, *Bulet. Soc. chim. România,* **12**, 48; *C.* **1930** II, 3014. — *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MAXIM, IOANID, *Bulet. Soc. chim. România* **10**, 116; *C.* **1929** I, 2162). Entsteht ferner beim Erhitzen von α-Benzhydryl-acetessigester mit Äthylanilin auf 150—230° (N.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 138° (M., I.; N.). — Liefert beim Kochen mit 20%iger alkoholischer Kalilauge β.β-Diphenyl-propionsäure-äthylanilid (M., I.). — Gibt ein Phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 178° (N.).

α-Benzhydryl-acetessigsäure-diphenylamid $C_{29}H_{25}O_2N = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH(C_6H_5)_2$. Zur Konstitution vgl. NENITZESCU, *Bulet. Soc. chim. România* **12**, 48; *C.* **1930** II, 3014. — *B.* Analog dem Methylanilid (MAXIM, IOANID, *Bulet. Soc. chim. România* **10**, 116; *C.* **1929** I, 2162). — Krystalle (aus Alkohol). F: 148° (M., I.). — Liefert bei der Einw. von alkoh. Kalilauge β.β-Diphenyl-propionsäure (M., I.).

Anil des Fluorenoxalsäure-äthylesters $C_{23}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot HC<\begin{smallmatrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Erhitzen von Fluorenoxalsäure-äthylester (E II **10**, 537) mit Anilin (WISLICENUS, WEITEMEYER, *A.* **436**, 5). — Orangegelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 137°. Leicht löslich in Äther und Benzol, mäßig in kaltem Alkohol und Eisessig, schwer in Ligroin.

Anil des 2-Nitro-fluorenoxalsäure-äthylesters $C_{23}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot HC<\begin{smallmatrix}C_6H_3\cdot NO_2\\|\\C_6H_4\end{smallmatrix}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (WISLICENUS, WEITEMEYER, *A.* **436**, 8). — Tiefrote Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 162°.

Methylanilid des 2-[2-Carboxy-phenyl]-inden-(1)-ons-(3)(?) $C_{23}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot C<\begin{smallmatrix}CH\\CO\end{smallmatrix}>C_6H_4$(?). Das Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch in Pyridin bestimmt. — *B.* Neben Stilben-dicarbonsäure-(2.2′)-bis-methylanilid beim Behandeln von Stilben-dicarbonsäure-(2.2′)-dichlorid mit Methylanilin in Benzol, zuletzt auf dem Wasserbad (RUGGLI, MEYER, *Helv.* **5**, 54). — Krystalle (aus Benzol und Eisessig). Schmilzt bei 196° zu einer gelben Flüssigkeit. Löslich in Pyridin, Benzol, Toluol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Eisessig, schwer löslich in Alkohol und Äther; die Lösungen sind braun. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe und grüner Fluorescenz. Wird durch rauchende Salpetersäure blutrot gefärbt. — Entfärbt langsam Permanganat in Pyridin.

Acetylbrenztraubensäure-anilid, Acetonoxalsäure-anilid $C_{11}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ (E I 277). Gibt mit Isoamylnitrit in Natriumäthylat-Lösung bei 0° das Natriumsalz des Acetylbrenztraubensäure-nitrosoanilids (S. 312) (KÜSTER, SCHLACK, *B.* **57**, 411; vgl. K., ERFLE, *B.* **59**, 1016).

Acetylbrenztraubensäure-methylanilid, Acetonoxalsäure-methylanilid $C_{12}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Methylanilin auf eine äther. Lösung von Acetylbrenztraubensäure (KÜSTER, ERFLE, *B.* **59**, 1016). — Prismen (aus Äther). F: 85°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser. Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine unbeständige Rotfärbung. — Lagert sich in alkoh. Lösung in α-Methylanilino-β-acetyl-acrylsäure (S. 281) um.

γ-Chlor-α-phenyliminomethyl-acetessigsäure-äthylester bzw. **γ-Chlor-α-anilinomethylen-acetessigsäure-äthylester, β-Anilino-α-chloracetyl-acrylsäure-äthylester** $C_{13}H_{14}O_3NCl = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_2Cl$ bzw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Erhitzen von γ-Chlor-α-oxymethylen-acetessigsäure-äthylester mit Phosphortrichlorid auf dem Wasserbad und Umsetzen des erhaltenen γ-Chlor-α-chlormethylen-acetessigsäure-äthylesters

mit Anilin in Äther (BENARY, EBERT, *B.* **56**, 1898). Durch tropfenweise Zugabe von Chloracetylchlorid zu einer Mischung von β-Phenylimino-propionsäure-äthylester (S. 266) und Pyridin in absol. Äther, anfangs unter Kühlung; als Nebenprodukt entsteht bisweilen β-Chloracetylanilino-acrylsäure-äthylester (B., KONRAD, *B.* **56**, 46). — Nadeln (aus Alkohol). F: 83° (B., K.; B., E.). Zersetzt sich oberhalb 200° unter Braunfärbung (B., K.). Erzeugt auf der Haut, besonders in Lösung, heftiges Brennen (B., K.). Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (B., K.). — Gibt beim Verreiben mit alkoh. Kalilauge unter Kühlung 1-Phenyl-4-oxy-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (B., K.).

β-Phenylimino-α-chloracetyl-buttersäure-methylester bzw. **β-Anilino-α-chloracetyl-crotonsäure-methylester** $C_{13}H_{14}O_3NCl = C_6H_5\cdot N:C(CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_2Cl)\cdot CO_2\cdot CH_3$ bzw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C(CH_3):C(CO\cdot CH_2Cl)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 525). Die Lösung in Methanol gibt bei tropfenweiser Zugabe von methylalkoholischer Kalilauge unter Kühlung 1-Phenyl-4-oxy-2-methyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-methylester (Syst. Nr. 3328) (BENARY, KONRAD, *B.* **56**, 50).

β-Phenylimino-α-chloracetyl-butyronitril bzw. **β-Anilino-α-chloracetyl-crotonsäure-nitril (N-Phenyl-C-chloracetyl-diacetonitril)** $C_{12}H_{11}ON_2Cl = C_6H_5\cdot N:C(CH_3)\cdot CH(CN)\cdot CO\cdot CH_2Cl$ bzw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C(CH_3):C(CN)\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch tropfenweise Zugabe von Chloracetylchlorid zu einer Lösung von β-Anilino-crotonsäure-nitril in Pyridin und absol. Alkohol unter Kühlung (BENARY, LAU, *B.* **56**, 594). — Blättchen (aus Alkohol). F: 103—104°. Leicht löslich in Methanol, Benzol, Aceton und Chloroform, löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Petroläther und Wasser. — Liefert beim Verreiben mit Ätzkali in Methanol 1-Phenyl-4-oxy-2-methyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-nitril (Syst. Nr. 3328). Durch Einw. von Kaliumhydrosulfid in Methanol unter Kühlung entsteht Bis-[β-oxo-δ-phenylimino-γ-cyan-pentyl]-sulfid (S. 283).

β-Imino-α-chloracetyl-buttersäure-anilid bzw. **β-Amino-α-chloracetyl-crotonsäure-anilid** $C_{12}H_{13}O_2N_2Cl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_2Cl)\cdot C(:NH)\cdot CH_3$ bzw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CO\cdot CH_2\cdot Cl):C(NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von β-Amino-crotonsäure-anilid mit Chloracetylchlorid und Pyridin in absol. Äther unter Eiskühlung (BENARY, KERCKHOFF, *B.* **59**, 2550). — Nadeln (aus Alkohol). F: 155°. — Liefert beim Behandeln mit methylalkoholischer Kalilauge 4-Oxy-2-methyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-anilid (Syst. Nr. 3328). Beim Verreiben mit der 3-fachen Menge Alkohol und Zufügen der gleichen Gewichtsmenge Kaliumhydrosulfid unter Kühlung entsteht 4-Oxy-2-methyl-thiophen-carbonsäure-(3)-anilid (Syst. Nr. 2614).

Diacetylthioessigsäure-anilid $C_{12}H_{13}O_2NS = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Phenylsenföl auf das Natriumsalz des Acetylacetons in Äther (WORRALL, *Am. Soc.* **42**, 1057). — Blaßgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 107—108° (W., *Am. Soc.* **42**, 1058). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Ammoniak und konz. Säuren, weniger in Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser. — Durch kalte Permanganat-Lösung erfolgt leicht Oxydation unter Isonitrilbildung. Wird durch verd. Kalilauge bei Zimmertemperatur zu Acetylthioessigsäureanilid hydrolysiert. Wird durch heiße Salzsäure in Essigsäure, Anilin und Schwefelwasserstoff gespalten. Entfärbt Brom. Liefert beim Kochen mit Hydroxylamin in Alkohol 5-Methyl-3-anilino-isoxazol. Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbad entsteht β-Acetylphenylhydrazin (W., *Am. Soc.* **42**, 1058; **44**, 1553 Anm. 2).

γ-Phenyliminomethyl-α.α-diäthyl-acetessigsäure-äthylester bzw. **γ-Anilinomethylen-α.α-diäthyl-acetessigsäure-äthylester** $C_{17}H_{23}O_3N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bzw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Anilin-hydrochlorid auf das Natriumsalz des α.α-Diäthyl-γ-oxymethylen-acetessigsäure-äthylesters in wäßr. Lösung (BENARY, MEYER, CHARISIUS, *B.* **59**, 110). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 70°.

Benzoylglyoxylsäure-äthylester-dioxim-N.N′-diphenyläther $C_{23}H_{20}O_4N_2 =$
$C_6H_5\cdot N(:O):C\cdot C_6H_5$
$C_6H_5\cdot N(:O):C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei längerem Aufbewahren von Nitrosobenzol mit Phenylpropiolsäure-äthylester in Chloroform im Dunkeln (ALESSANDRI, *G.* **55**, 738). — Orangegelbe Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 145—146°. Löslich in heißem Alkohol und heißem Benzol, fast unlöslich in kaltem Äther, unlöslich in Wasser. — Zersetzt sich im Sonnenlicht. Liefert beim Kochen mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Alkohol 4-Isonitroso-3-phenyl-isoxazolon-(5) (Syst. Nr. 4298).

2.4-Bis-phenyliminomethyl-benzoesäure bzw. **3-Anilino-5-phenyliminomethyl-phthalid** $C_{21}H_{16}O_2N_2$, Formel I bzw. II. *B.* Durch Erwärmen von 2.4-Diformyl-benzoesäure mit Anilin

I. $C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_3(\cdot CH:N\cdot C_6H_5)(\cdot CO_2H)$ II. $C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CH(NH\cdot C_6H_5)\\CO\end{matrix}>O$

in Alkohol (PERKIN, STONE, *Soc.* **127**, 2292). — Nadeln (aus Methanol). F: 208°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Wasser wieder verschwindet. Unlöslich in Sodalösung.

α-Phenyliminomethyl-benzoylessigsäure-anilid bzw. **α-Anilinomethylen-benzoylessigsäure-anilid** $C_{22}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH:N\cdot C_6H_5$ bzw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CO\cdot C_6H_5):CH\cdot NH\cdot C_6H_5$ (E I 278). Liefert beim Kochen mit Hydrazinsulfat und Natriumcarbonat in Alkohol 3-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-anilid (DAINS, LONG, *Am. Soc.* **48**, 1201).

β-Imino-α-benzoyl-buttersäure-anilid bzw. **β-Amino-α-benzoyl-crotonsäure-anilid** $C_{17}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot C(:NH)\cdot CH_3$ bzw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CO\cdot C_6H_5):C(NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf β-Amino-crotonsäure-anilid und Pyridin in absol. Äther unter Eiskühlung (BENARY, KERCKHOFF, *B.* **59**, 2548). — Krystalle (aus Alkohol). F: 173°. Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Benzoylessigsäure-anilid. Bei längerem Erhitzen mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbad entsteht 3(oder 5)-Methyl-1.5(oder 1.3)-diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-anilid (Syst. Nr. 3647).

Hydrindonoxalsäure-anilid $C_{17}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot HC{<}{}^{CH_2}_{CO}{>}C_6H_4$ bzw. desmotrope Form (E I 278). F: 229—231° (LEUCHS, KOWALSKI, *B.* **58**, 2290). Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

β-Imino-α-cinnamoyl-buttersäure-anilid bzw. **β-Amino-α-cinnamoyl-crotonsäure-anilid** $C_{19}H_{18}O_2N_2 = {}^{C_6H_5\cdot NH\cdot CO}_{C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO}{>}CH\cdot C(:NH)\cdot CH_3$ bzw. ${}^{C_6H_5\cdot NH\cdot CO}_{C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO}{>}C:C(NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von β-Amino-crotonsäure-anilid mit Zimtsäurechlorid und Pyridin in absol. Äther unter Eiskühlung (BENARY, KERCKHOFF, *B.* **59**, 2549). — Citronengelbe Würfel (aus Alkohol). F: 201°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Cinnamoylessigsäure-anilid. Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad entsteht 1-Phenyl-3(oder 5)-methyl-5(oder 3)-styryl-pyrazol-carbonsäure-(4)-anilid (Syst. Nr. 3648).

Naphthochinon-(1.2)-carbonsäure-(3)-anilid $C_{17}H_{11}O_3N$, Formel I. *B.* Bei der Oxydation von 3-Oxy-4-amino-naphthoesäure-(2)-anilid mit Chromsäure in Eisessig (BATTEGAY, LANGJAHR, RETTIG, *Chim. et Ind.* **11**, 455; *C.* **1924** II, 243). — Ziegelrote Krystalle (aus Eisessig). F: 204—205°. Nicht flüchtig. — Liefert mit o-Phenylendiamin ein Phenazin-Derivat.

I. (O; :O; $\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$) II. (N·OH; :O; $\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$) III. (NO; ·OH; $\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$)

Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1)-carbonsäure-(3)-anilid bzw. **[4-Nitroso-3-oxy-naphthoesäure-(2)]-anilid** $C_{17}H_{12}O_3N_2$, Formel II bzw. III. *B.* Aus dem Natriumsalz des [3-Oxy-naphthoesäure-(2)]-anilids durch Einw. von Natriumnitrit und Schwefelsäure (BATTEGAY, LANGJAHR, RETTIG, *Chim. et Ind.* **11**, 453; *C.* **1924** II, 243). Durch Erhitzen von [4-Sulfo-3-oxy-naphthoesäure-(2)]-nitrosoanilid mit verd. Essigsäure (DZIEWOŃSKI, LOEWENHOF, *Bl. Acad. polon.* [A] **1927**, 535; *C.* **1928** II, 46). — Rote Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 200° ohne zu schmelzen (B., LA., R.; DZ., LOE.). Ziemlich wenig löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol (B., LA., R.). Ziemlich leicht löslich in heißer konzentrierter Natronlauge (B., LA., R.). — Durch Reduktion entsteht [4-Amino-3-oxy-naphthoesäure-(2)]-anilid. — Natriumsalz. Grünlichgelb (B., LA., R.).

Verbindung $NaC_{17}H_{13}O_6N_2S$. Zur Konstitution vgl. BATTEGAY, RIESZ, *Bl.* [4] **51** [1932], 907. — *B.* Durch Erwärmen des obigen Anilids mit $NaHSO_3$ (B., LANGJAHR, RETTIG, *Chim. et Ind.* **11**, 453; *C.* **1924** II, 243). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). Bräunt sich an der Luft. — Beim Kochen der wäßr. Lösung, schneller beim Behandeln mit Säuren erhält man das Ausgangsmaterial zurück. Beim Durchleiten von Schwefeldioxyd durch die siedende wäßrige Lösung entsteht eine in blaßgelben Nadeln krystallisierende Verbindung, vielleicht das Anilid der 4-Amino-3-oxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(1).

Anilid des 2-[β.β-Dinitro-α-(2-carboxy-phenyl)-äthyliden]-indandions-(1.3) $C_{24}H_{15}O_7N_3 = C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}C:C{<}{}^{C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5}_{CH(NO_2)_2}$. *B.* Das Anilinsalz entsteht aus Dinitrobindon (E II 7, 840) durch Behandeln mit Anilin bei gewöhnlicher Temperatur (WISLICENUS, SCHLICHENMAIER, *A.* **460**, 285). — Prismen (aus Äther). Zersetzt sich bei 125—128°. — Anilinsalz $C_6H_7N + C_{24}H_{15}O_7N_3$. Rote Krystalle. Zersetzlich. Leicht löslich in Methanol, unlöslich in Benzol und Äther. Bei kurzem Erwärmen mit methylalkoholischer Salzsäure entsteht N-Phenyl-3-[indandion-(1.3)-yliden-(2)]-phthalimidin $C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}C:C{<}{}^{C_6H_4}_{N(C_6H_5)}{>}CO$ (Syst. Nr. 3237).

Phenylimino-malonsäure-diäthylester, Mesoxalsäure-diäthylester-anil $C_{13}H_{15}O_4N = C_6H_5\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Umsetzung von Malonsäurediäthylester mit Nitrosobenzol (WALKER, *Soc.* **125**, 1623 Anm.). — Nadeln. F: 113,5°.

[Mesoxalsäure-dianilid]-oxim-N-methyläther $C_{16}H_{15}O_3N_3 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2C:N(:O)\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Oximinomalonsäure-dianilid mit Methyljodid und Silberoxyd in Benzol oder mit Dimethylsulfat in wäßrig-alkoholischer Kaliumcarbonat-Lösung (RENDALL, WHITELEY, *Soc.* **121**, 2113, 2115, 2119). Neben dem isomeren O-Methyläther (s. u.) bei der Methylierung der gelben oder der farblosen Form des Oximinomalonsäure-dianilids mit Diazomethan in alkoh. Lösung (R., WH., *Soc.* **121**, 2118). Durch Umkrystallisieren des O-Methyläthers (R., WH., *Soc.* **121**, 2112, 2118). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 194°. Leicht löslich in Aceton, Ameisensäure und Essigsäure, schwer in Methanol, Alkohol, Essigester, Benzol, Ligroin und Chloroform, unlöslich in Äther. — Liefert bei der Reduktion mit Zink und Eisessig, mit Ammoniumsulfid in Alkohol oder mit Aluminiumamalgam in feuchtem Alkohol oder Äther Aminomalonsäure-dianilid.

[Mesoxalsäure-dianilid]-oxim-N-äthyläther $C_{17}H_{17}O_3N_3 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2C:N(:O)\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Äthyljodid und Silberoxyd auf Oximinomalonsäure-dianilid analog der vorangehenden Verbindung (RENDALL, WHITELEY, *Soc.* **121**, 2115). — Prismen (aus Alkohol). F: 166°. Leicht löslich in Alkohol, Ameisensäure, Essigsäure, Benzol und Petroläther, löslich in Methanol, Essigester, Aceton und Chloroform, sehr schwer löslich in Äther und Benzin. — Liefert bei der Reduktion mit Zink und Eisessig, mit Ammoniumsulfid in Alkohol oder mit Aluminiumamalgam in feuchtem Alkohol oder Äther Aminomalonsäure-dianilid.

[Mesoxalsäure-dianilid]-oxim-N-propyläther $C_{18}H_{19}O_3N_3 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2C:N(:O)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Propyljodid und Silberoxyd auf Oximinomalonsäure-dianilid analog dem N-Methyläther (RENDALL, WHITELEY, *Soc.* **121**, 2116). — Nadeln (aus Ameisensäure) oder Prismen (aus Ligroin). F: 156°. Leicht löslich in Ameisensäure und Essigsäure, löslich in Methanol, Alkohol, Essigester, Aceton, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Äther, Petroläther und Ligroin.

[Mesoxalsäure-dianilid]-oxim-N-isopropyläther $C_{18}H_{19}O_3N_3 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2C:N(:O)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Isopropyljodid und Silberoxyd auf Oximinomalonsäure-dianilid analog dem N-Methyläther (RENDALL, WHITELEY, *Soc.* **121**, 2116). — Nadeln (aus Alkohol). F: 170°.

[Mesoxalsäure-dianilid]-oxim-N-butyläther $C_{19}H_{21}O_3N_3 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2C:N(:O)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Butyljodid und Silberoxyd auf Oximinomalonsäure-dianilid analog dem N-Methyläther (RENDALL, WHITELEY, *Soc.* **121**, 2116). — Prismen (aus Alkohol). F: 136,5°. Leicht löslich in Ameisensäure und Ligroin, löslich in Methanol, Alkohol, Essigester, Aceton, Essigsäure, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Äther und Benzin.

Oximinomalonsäure-dianilid, Isonitrosomalonsäure-dianilid, [Mesoxalsäure-dianilid]-oxim $C_{15}H_{13}O_3N_3 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2C:N\cdot OH$ (H 529). Liefert bei der Reduktion mit Zink und Eisessig, mit Ammoniumsulfid in Alkohol oder mit Aluminiumamalgam in feuchtem Äther oder Alkohol Aminomalonsäure-dianilid (RENDALL, WHITELEY, *Soc.* **121**, 2115). Wird bei längerem Erhitzen mit Säuren zersetzt (R., WH.). Gibt beim Methylieren mit Methyljodid und Silberoxyd in Benzol oder mit Dimethylsulfat in wäßrig-alkoholischer Kaliumcarbonat-Lösung [Mesoxalsäure-dianilid]-oxim-N-methyläther (R., WH.). Mit Diazomethan entsteht in Äther der O-Methyläther, in Alkohol ein Gemisch von O- und N-Methyläther (R., WH.). — $Cu(C_{15}H_{12}O_3N_3)_2$. Grün (TAYLOR, EWBANK, *Soc.* **1926**, 2824). — $Fe(C_{15}H_{12}O_3N_3)_2$. Unlöslich in Benzol (T., E.). — $Co(C_{15}H_{12}O_3N_3)_2$. Braungelb (T., E.). — $Ni(C_{15}H_{12}O_3N_3)_2$. Braungelb (T., E.).

Methyloximino - malonsäure - dianilid, [Mesoxalsäure - dianilid] - oxim - O - methyläther $C_{16}H_{15}O_3N_3 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2C:N\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Diazomethan in Äther auf Oximinomalonsäure-dianilid; in Alkohol entsteht gleichzeitig der N-Methyläther (RENDALL, WHITELEY, *Soc.* **121**, 2118). — Gelb. F: 144°; zersetzt sich bei 150°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln unter teilweiser Umwandlung in den N-Methyläther. — Liefert bei der Reduktion mit Zink und Eisessig, mit Ammoniumsulfid in Alkohol oder mit Aluminiumamalgam in feuchtem Äther oder Alkohol Aminomalonsäure-dianilid. Bei der Hydrolyse entstehen Oximinomalonsäure-dianilid und Methanol.

Disulfomalonsäure-anilid-nitril, Disulfocyanessigsäure-anilid $C_9H_8O_7N_2S_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(SO_3H)_2\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Cyanessigsäure-anilid auf überschüssige Chlorsulfonsäure in Chloroform, zuletzt bei Siedetemperatur (NAIK, AMIN, *J. indian chem. Soc.* **5**, 582; *C.* **1929** I, 994). — Blättchen mit 4 H_2O (aus Wasser). Verkohlt oberhalb 270°. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Oximinomalonsäure-mono-anilidoxim, Anilinoglyoximcarbonsäure $C_9H_9O_4N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$ bzw. $C_6H_5\cdot N:C(NH\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$ (H 530). *B.* Durch Zersetzen des Anilinsalzes der Furoxancarbonsäure (Syst. Nr. 4585) mit Salzsäure (PONZIO, DE PAOLINI, *G.* **56**, 255).

Bis - chlormercapto - malonsäure - dianilid $C_{15}H_{12}O_2N_2Cl_2S_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2C(SCl)_2$. *B.* Durch Einw. von Dischwefeldichlorid S_2Cl_2 auf Malonsäure-dianilid in Benzol, zuletzt bei

Siedetemperatur (NAIK, JADHAV, *J. indian chem. Soc.* **3**, 266; *C.* **1927** I, 1457). — Krystalle (aus Benzol). F: 164—165°. Sehr leicht löslich in Eisessig, leicht in Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform, schwer in Petroläther. — Gibt beim Eintragen in rauchende Salpetersäure Malonsäure-bis-[x-nitro-anilid](?) [F: 90° (Zers.)].

Mesoxalsäure-bis-methylanilid $C_{17}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CO\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$ (H 530). *B.* Beim Behandeln von Oximinomalonsäure-bis-methylanilid mit nitrosen Gasen in feuchtem Chloroform, Alkohol oder Essigsäure (USHERWOOD, WHITELEY, *Soc.* **123**, 1081). In sehr geringer Menge bei der Oxydation von Nitromalonsäure-bis-methylanilid mit Chromessigsäure (U., W., *Soc.* **123**, 1081). — Sehr leicht löslich in Methanol, Eisessig, Chloroform, Benzol und Pyridin, ziemlich leicht in Alkohol, Essigester, Tetrachlorkohlenstoff und Toluol, schwer in Äther, unlöslich in Benzin.

Oximinomalonsäure-bis-methylanilid $C_{17}H_{17}O_3N_3 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$ (H 530). *B.* Aus Malonsäure-bis-methylanilid in Chloroform durch Sättigen mit Nitrosylchlorid bei —5°, neben Chlormalonsäure-bis-methylanilid (USHERWOOD, WHITELEY, *Soc.* **123**, 1078, 1080). — Liefert beim Kochen mit Chromtrioxyd in Eisessig 4-Methyl-chinoxalon-(3)-[carbonsäure-(2)-methylanilid]-oxyd-(1) $C_6H_4<\begin{matrix}N(CH_3)\cdot CO\\ N(:O):C\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5\end{matrix}$ (Syst. Nr. 3696). Dieses entsteht in geringer Menge neben viel Nitromalonsäure-bis-methylanilid auch beim Aufkochen einer Lösung von Oximinomalonsäure-bis-methylanilid in Chloroform mit Salpetersäure (D: 1,46). Gibt mit nitrosen Gasen in feuchtem Chloroform, Alkohol oder Essigsäure Mesoxalsäure-bis-methylanilid. Schüttelt man eine Lösung von Oximinomalonsäure-bis-methylanilid in mit Nitrosylchlorid gesättigtem Chloroform mit wenig Wasser, so erhält man Mesoxalsäure-bis-methylanilid und 4-Methyl-chinoxalon-(3)-[carbonsäure-(2)-methylanilid]-oxyd-(1), gelegentlich neben geringen Mengen einer Verbindung $C_{17}H_{16}O_4N_4$ [blaßgelbe Prismen (aus Alkohol); F: 170°; löslich in Sodalösung].

Phenylimino-bernsteinsäure-dianilid bzw. **α-Anilino-äthylen-α.β-dicarbonsäure-dianilid** $C_{22}H_{19}O_2N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ bzw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH:C(NH\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$.

a) Höherschmelzende Form, Anilinofumarsäure-dianilid $C_{22}H_{19}O_2N_3 = \begin{matrix}C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH\\ \|\\ C_6H_5\cdot NH\cdot C\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Bei längerem Kochen von α-Brom-fumarsäure-α-chlorid-α'-anilid mit verd. Natronlauge (ANSCHÜTZ, *A.* **461**, 183). Aus Anilinomaleinsäure-dianilid bei Einw. von Natronlauge (A., *A.* **461**, 184). — F: 194°.

b) Niedrigerschmelzende Form, Anilinomaleinsäure-dianilid $C_{22}H_{19}O_2N_3 = \begin{matrix}C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH\\ \|\\ C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Beim Lösen von α-Brom-fumarsäure-α-chlorid-α'-anilid in 2n-Natronlauge unter gelindem Erwärmen (ANSCHÜTZ, *A.* **461**, 183). Durch Einw. von 2n-Natronlauge auf Bromfumarsäure-dianilid in Gegenwart von Anilin (A., *A.* **461**, 183). — Hellgelbe Nadeln (aus Essigester). F: 175°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Essigester, unlöslich in Benzol und Chloroform. — Geht beim Behandeln mit Natronlauge in Anilinofumarsäure-dianilid über.

Oxalessigsäure-äthylester-methylanilid, Äthoxalylessigsäure-methylanilid $C_{13}H_{15}O_4N = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Methyl-acetanilid, Diäthyloxalat und Natriumäthylat in Äther (THIELEPAPE, *B.* **55**, 132; D.R.P. 416769; *C.* **1925** II, 2096; *Frdl.* **14**, 1486; KÜSTER, SCHLACK, *B.* **57**, 411). Zur Reinigung stellt man die Kupferverbindung dar und zersetzt sie mit 35%iger Schwefelsäure (K., SCHL.). — Nadeln (aus Wasser) oder Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 75° (K., SCHL.), 84,5° (korr.) (TH.). Löslich in Äther, Alkohol und Chloroform, unlöslich in kaltem Wasser (K., SCHL.). — Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei —15° entsteht 1-Methyl-chinolon-(2)-carbonsäure-(4)-äthylester (TH.). Gibt mit Isoamylnitrit und Natriumäthylat-Lösung unter Kühlung Oximino-äthoxalylessigsäure-methylanilid (K., ERFLE, *B.* **59**, 1017; K., *H.* **155**, 183). Bei der Kondensation mit Isonitrosoacetessigester bei Gegenwart von Zinkstaub in essigsaurer Lösung entsteht 4-Methyl-pyrrol-tricarbonsäure-(2.3.5)-diäthylester-(2.5)-methylanilid-(3) (K., SCHL.). — $Cu(C_{13}H_{14}O_4N)_2$. Krystalle (aus verd. Essigsäure). Schmilzt zwischen 112° und 115° (K., SCHL.). Löslich in Äther, Chloroform und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser und verd. Essigsäure (K., SCHL.). — $Fe(C_{13}H_{14}O_4N)_3$. Karminrote Nadeln. Löslich in Chloroform (K., SCHL.).

Formylmalonsäure-diäthylester-[oxim-N-phenyläther], N-Phenyl-formylmalonsäure-diäthylester-isoxim, Dicarbäthoxymethyl-N-phenyl-nitron bzw. **N-[β.β-Dicarbäthoxy-vinyl]-N-phenyl-hydroxylamin** $C_{14}H_{17}O_5N = C_6H_5\cdot N(:O):CH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ bzw. $C_6H_5\cdot N(OH)\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Zur Konstitution vgl. BURKHARDT, LAPWORTH, *Soc.* **127**, 1747. — *B.* Durch Einw. von Nitrosobenzol in wenig Chloroform auf Methylenmalonsäure-diäthylester (INGOLD, WEAVER, *Soc.* **125**, 1459). Bei der Einw. von Phenylhydroxylamin auf Oxymethylenmalon-

säure-diäthylester in kaltem 60%igem Methanol (B., L., *Soc.* **127**, 1748). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder verd. Methanol). F: 98—99° (B., L.), 98—100° (I., W.). Gibt mit alkoh. Kupferacetat-Lösung eine kastanienbraune Färbung (B., L.). — Liefert beim Erhitzen auf 100° oder rascher auf 180° Methan-tricarbonsäure-diäthylester-anilid (I., W.). Wird durch alkoh. Eisenchlorid-Lösung unter Bildung von Nitrosobenzol oxydiert (B., L.). Auch Permanganat in Aceton oxydiert schon in der Kälte rasch (B., L.).

Phenyliminomethyl-malonsäure - äthylester - nitril, β - Phenylimino - α - cyan-propionsäure-äthylester bzw. **Anilinomethylen-malonsäure-äthylester-nitril, Anilinomethylen-cyanessigsäure-äthylester** $C_{12}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bzw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CH:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 532; E I 279). Liefert beim Kochen mit einer Lösung von Natrium in 96%igem Alkohol β-Anilino-acrylsäure (S. 266) (Diels, Gärtner, Kaack, *B.* **55**, 3447).

Aceton-α.α'-dicarbonsäure-äthylester-anilid $C_{13}H_{15}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 533). Liefert beim Kochen mit Dischwefeldichlorid S_2Cl_2 in Benzol eine Verbindung $C_{13}H_{11}O_4NS_4$ [F: 156—157° (Zers.)] (Naik, *Soc.* **119**, 1241).

Aceton-α.α'-dicarbonsäure-dianilid $C_{17}H_{16}O_3N_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2)_2CO$ (H 534). Liefert beim Kochen mit S_2Cl_2 in Benzol eine goldgelbe Verbindung $C_{17}H_{14}O_3N_2S_2$ (F: 220°) (Naik, *Soc.* **119**, 1241).

Phenyliminomethyl - bernsteinsäure - diäthylester bzw. **γ-Anilino-itaconsäure-diäthylester** $C_{15}H_{19}O_4N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bzw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Formylbernsteinsäure-diäthylester und Anilin (Carrière, *A. ch.* [9] **17**, 49). — Gelbliche Krystalle (aus Toluol und Ligroin). F: 102°.

Acetylmonothiomalonsäure-äthylester-anilid $C_{13}H_{15}O_3NS = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (E I 280). Liefert bei kurzem Kochen und anschließendem Stehenlassen mit 2 Mol Hydroxylamin in Alkohol 3-Anilino-5-oxy-isoxazol (Syst. Nr. 4298) (Worrall, *Am. Soc.* **44**, 1553). Beim Kochen mit 2 Mol Hydrazin in Alkohol entsteht 3-Anilino-5-oxy-pyrazol (Syst. Nr. 3587). Setzt sich mit Phenylhydrazin unter Bildung von β-Acetyl-phenylhydrazin um.

α-Phenyliminomethyl-α'-äthyl-bernsteinsäure-diäthylester bzw. **γ-Anilino-α-äthyl-itaconsäure-diäthylester** $C_{17}H_{23}O_4N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bzw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorletzten Verbindung (Carrière, *A. ch.* [9] **17**, 66). — Dicke Flüssigkeit.

Phenyliminomethylen - malonsäure - diäthylester, Ketendicarbonsäure - diäthylester - anil $C_{14}H_{15}O_4N = C_6H_5\cdot N:C:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Ketendicarbonsäure-diäthylester und Triphenylphosphin-phenylimid in Petroläther und Äther in einer Stickstoff-Atmosphäre (Staudinger, Hauser, *Helv.* **4**, 896). — Krystalle. F: 80—83°. — Addiert schon beim Umkrystallisieren aus feuchtem Äther Wasser unter Bildung von Methan-tricarbonsäure-diäthylester-anilid.

Cyclopentanon-(4)-dicarbonsäure-(1.2)-dianilid $C_{19}H_{18}O_3N_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2C_5H_6O$. Nadeln (aus Alkohol). F: 195° (Zers.) (Ingold, *Soc.* **119**, 350).

Phenylimino - homophthalsäure, Phthalonsäure - anil bzw. **3 - Anilino - phthalid - carbonsäure-(3)** $C_{15}H_{11}O_4N = C_6H_5\cdot N:C(CO_2H)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ bzw. $\frac{C_6H_5\cdot NH}{HO_2C}\!>\!C\!<\!\frac{C_6H_4}{O}\!>\!CO$ (H 536). Zur Bildung des Anilinsalzes durch Erhitzen von Phthalonsäure mit Anilin in Wasser vgl. Fuson, *Am. Soc.* **48**, 1096; Gardner, *Am. Soc.* **49**, 1832. — Anilinsalz $C_6H_7N + C_{15}H_{11}O_4N$. Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich schon beim Trocknen bei erhöhter Temperatur (G.). Beim Kochen in trockenem Xylol erhält man neben Phthalaldehydsäure-anil ein graues Pulver, das bei ca. 259° erweicht (G.).

Phthalonsäure-anilid-(2) (Phthalonanilsäure) bzw. **3-Oxy-phthalid-carbonsäure-(3)-anilid** $C_{15}H_{11}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ bzw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot (HO)C\!<\!\frac{C_6H_4}{O}\!>\!CO$. *B.* Durch Einw. von Phenylisocyanat auf Phthalonsäure in Äther (Cornillot, *C. r.* **179**, 275; *A. ch.* [10] **8**, 166). Aus Phthalonsäureanhydrid beim Verreiben mit 1 Mol Anilin in wenig Benzol oder Toluol (C., *C. r.* **179**, 275; *A. ch.* [10] **8**, 165). Aus dem Anilinsalz des α-Anilino-α-oxy-2-carboxy-phenylessigsäure-anilids beim Lösen in Sodalösung und folgenden Ansäuern bzw. beim Erhitzen seiner Lösung in Chloroform (Kuroda, Perkin, *Soc.* **123**, 2107). Durch Einw. von Alkali auf 3-Chlor-phthalid-carbonsäure-(3)-anilid (Syst. Nr. 2619) (C., *C. r.* **179**, 275). — Krystalle (aus Methanol), Tafeln (aus Alkohol). F: 176° (K., P.), 180° (C., *A. ch.* [10] **8**, 166). Löslich in Eisessig und Alkohol, unlöslich in Wasser und Kohlenwasserstoffen (C., *A. ch.* [10] **8**, 166). Leicht löslich in Sodalösung (K., P.). — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt erhält man Phthalsäure-monoanilid (K., P.). Beim Erwärmen mit 60%iger Essigsäure in Gegenwart von wenig Salzsäure auf dem Wasserbad entsteht Phthalonsäure-dianilid (oder 3-Anilino-phthalid-carbonsäure-(3)-anilid) (S. 280) (C., *A. ch.* [10] **8**, 169). Beim Kochen mit Thionylchlorid in Benzol bilden sich 3-Chlor-phthalid-carbonsäure-(3)-anilid (Syst. Nr. 2619) und etwas N-Phenyl-phthalonimid (Syst. Nr. 3237) (C., *C. r.* **179**, 276; *A. ch.* [10] **8**, 171). Gibt mit 1 Mol

Hydroxylamin in siedendem Alkohol 3-Hydroxylamino-phthalid-carbonsäure-(3)-anilid (Syst. Nr. 2651) und Bis-[3-anilinoformyl-phthalidyl-(3)]-hydroxylamin(?) (Syst. Nr. 2651); bei längerer Einw. von 0,5 Mol Hydroxylamin auf dem Wasserbad entstehen Bis-[3-anilinoformyl-phthalidyl-(3)]-hydroxylamin (?) und N-Phenyl-phthalimid (C., *A. ch.* [10] 8, 172, 177). Beim Erwärmen einer Lösung in ca. 65%iger Essigsäure mit Semicarbazid-hydrochlorid und Natriumacetat erhält man 3-Semicarbazino-phthalid-carbonsäure-(3)-anilid (Syst. Nr. 2652) und Phthalonsäure-anilid-(2)-semicarbazon (?) (C., *A. ch.* [10] 8, 179). Mit Anilin in Benzol-Lösung entsteht Phthalonsäure-dianilid (oder 3-Anilino-phthalid-carbonsäure-(3)-anilid) (s. u.) (C., *C. r.* **179**, 275; *A. ch.* [10] 8, 167). — Anilinsalz $C_6H_7N + C_{15}H_{11}O_4N$. Krystalle (aus Methanol). F: 178° (K., P.).

α-Anilino-α-oxy-2-carboxy-phenylessigsäure-anilid $C_{21}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(OH)(NH\cdot C_6H_5)C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Das Anilinsalz entsteht aus Phthalonsäureanhydrid und überschüssigem Anilin beim Erwärmen mit Benzol (KURODA, PERKIN, *Soc.* **123**, 2107). — Anilinsalz $C_6H_7N + C_{21}H_{18}O_4N_2$. Krystalle. F: 115°. Löslich in Benzol, Chloroform, Alkohol und Aceton. Geht beim Erhitzen der Lösungen oder beim Lösen in Sodalösung und folgenden Ansäuern in Phthalonsäure-anilid-(2) über.

Phthalonsäure-anilid-(2)-semicarbazon (?) $C_{16}H_{14}O_4N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$(?). *B.* Neben 3-Semicarbazino-phthalid-carbonsäure-(3)-anilid aus Phthalonsäure-anilid-(2) beim Erwärmen mit Semicarbazid-hydrochlorid und Natriumacetat in ca. 65%iger Essigsäure (CORNILLOT, *A. ch.* [10] 8, 179). — $C_{16}H_{14}O_4N_4 + CH_3\cdot CO_2H$. F: 250° (Zers.).

Phthalonsäure-dianilid oder **3-Anilino-phthalid-carbonsäure-(3)-anilid** $C_{21}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ oder $\frac{C_6H_5\cdot NH}{C_6H_5\cdot NH\cdot CO}\!>\!C\!<\!\frac{C_6H_4}{O}\!>\!CO$. Zur Konstitution vgl. CORNILLOT, *C. r.* **179**, 275; *A. ch.* [10] 8, 162. — *B.* Beim Erwärmen von Phthalonsäure-anilid-(2) mit 60%iger Essigsäure in Gegenwart von wenig Salzsäure auf dem Wasserbad (C., *A. ch.* [10] 8, 169). Aus Phthalonsäure-anilid-(2) und Anilin in Benzol (C., *C. r.* **179**, 275; *A. ch.* [10] 8, 167). Durch Erwärmen von 3-Chlor-phthalid-carbonsäure-(3)-anilid (Syst. Nr. 2619) mit Anilin in Benzol (C., *C. r.* **179**, 275; *A. ch.* [10] 8, 163). Aus Phthalonsäureanhydrid beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin auf dem Dampfbad (KURODA, PERKIN, *Soc.* **123**, 2108; C., *A. ch.* [10] 8, 162). — Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 206—208° (K., P.), 217° bis 218° (C., *C. r.* **179**, 275; *A. ch.* [10] 8, 162). Über ein Hydrat (?) vgl. C., *A. ch.* [10] 8, 164. Löslich in konz. Alkalien (C., *C. r.* **179**, 275). — Beständig gegen Säuren und Alkalien (C., *C. r.* **179**, 275). Gibt mit Phenylisocyanat in Toluol 3-[α.ω-Diphenyl-ureido]-phthalid-carbonsäure-(3)-anilid (Syst. Nr. 2647) (C., *C. r.* **179**, 275; *A. ch.* [10] 8, 163).

α-Phenylimino-2.6-dimethyl-4-carboxy-phenylessigsäure, 2.6-Dimethyl-4-carboxy-phenylglyoxylsäure-anil $C_{17}H_{15}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Anilinsalz entsteht beim Erhitzen einer wäßr. Lösung der 2.6-Dimethyl-4-carboxy-phenylglyoxylsäure mit Anilin auf dem Wasserbad (PERKIN, TAPLEY, *Soc.* **125**, 2434). — Sehr leicht löslich in Methanol. — Anilinsalz $C_6H_7N + C_{17}H_{15}O_4N$. Rhomben (aus Alkohol). F: 168°. Schwer löslich in Alkohol. Zerfällt bei kurzem Kochen mit Sodalösung in die nicht krystallin erhaltene freie Säure und Anilin. Beim Kochen mit Wasser oder Xylol entsteht 3.5-Dimethyl-4-phenyl-iminomethyl-benzoesäure.

[Formel: Benzolring mit CH_3; $C(CO_2H):N\cdot C_6H_5$; CH_3; HO_2C]

Oximino-äthoxalyl-essigsäure-methylanilid $C_{13}H_{14}O_5N_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei Einw. von Isoamylnitrit auf Oxalessigsäure-äthylester-methylanilid in Natriumäthylat-Lösung unter Kühlung (KÜSTER, ERFLE, *B.* **59**, 1017; K., *H.* **155**, 183). — Nadeln (aus Alkohol). F: 143° (K., E.; K.). Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (K., E.; K.), unlöslich in Wasser (K., E.). Löslich in Alkalien (K., E.; K.). — Eisen(II)-salz $Fe(C_{13}H_{13}O_5N_2)_2$. Hellroter, amorpher Niederschlag. Schmilzt über 280° (K.). Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (K., E.; K.).

[α-Phenylimino-äthyl]-oxalessigsäure-amid-nitramid $C_{12}H_{12}O_5N_4 = C_6H_5\cdot N:C(CH_3)\cdot CH(CO\cdot NH_2)\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot NO_2$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Aufbewahren von 1-Phenyl-4-oxo-5-nitrimino-2-methyl-pyrrolin-carbonsäure-(3)-nitril (Syst. Nr. 3367) mit Natronlauge (BENARY, LAU, *B.* **56**, 596). — Hellgelbe Tafeln (aus 50%iger Essigsäure oder 50%igem Alkohol). Zersetzt sich bei 240—241° unter Schwarzfärbung. Leicht löslich in Aceton, löslich in Alkohol, Essigsäure und Benzol, schwer löslich in Äther, Essigester, Chloroform und Petroläther. Leicht löslich in Sodalösung. Läßt sich gegen Phenolphthalein als einbasische Säure titrieren. Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine rote Färbung. — Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure auf dem Wasserbad entsteht 3-[α-Phenylimino-äthyl]-3-carbaminyl-indolenin-carbonsäure-(2)-nitramid (Syst. Nr. 3368).

α-Oxo-γ-imino-β-cyan-n-valeriansäure-anilid bzw. **1-Oxo-3-amino-2-cyan-buten-(2)-carbonsäure-(1)-anilid** $C_{12}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot C(:NH) \cdot CH_3$ bzw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot C(CN):C(NH_2) \cdot CH_3$, **„Diacetonitril-C-[oxalsäure-anilid]"**. *B.* Durch mehrtägiges Stehenlassen des Äthylesters (E II 3, 502) mit Anilin in alkoh. Lösung (BENARY, SCHMIDT, *B.* 54, 2162). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). Verkohlt bei 203—207°. Sehr schwer löslich bzw. unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Gibt mit konz. Schwefelsäure und Kaliumdichromat eine intensive Violettfärbung. — Wird durch $^1/_2$-stdg. Kochen mit konz. Salzsäure nicht verändert. Liefert beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung 1-Phenyl-3-methyl-4-cyan-pyrazol-carbonsäure-(5)-phenylhydrazid (Syst. Nr. 3667); beim Kochen mit Phenylhydrazin in Alkohol entsteht 1-Phenyl-3-methyl-4-cyan-pyrazol-carbonsäure-(5)-anilid.

α.α'-Bis-phenyliminomethyl-o-phenylendiessigsäure-diäthylester bzw. **Bis-anilinomethylen-o-phenylendiessigsäure-diäthylester** $C_{28}H_{28}O_4N_2 = [C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)]_2C_6H_4$ bzw. desmotrope Form. *B.* Durch kurzes Erwärmen von α.α'-Diformyl-o-phenylendiessigsäure-diäthylester mit 2 Mol Anilin auf dem Wasserbad (v. BRAUN, NEUMANN, *B.* 53, 600). — Tiefgelb (aus Chloroform + Alkohol). F: 200°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol.

α.α'-Bis-phenyliminomethyl-p-phenylendiessigsäure-diäthylester bzw. **Bis-anilinomethylen-p-phenylendiessigsäure-diäthylester** $C_{28}H_{28}O_4N_2 = [C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)]_2C_6H_4$ bzw. desmotrope Form. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (v. BRAUN, NEUMANN, *B.* 53, 596). — Krystallines Pulver (aus Alkohol). F: 143°.

Aceton-α.α.α'.α'-tetracarbonsäure-tetramethylester-anil $C_{17}H_{19}O_8N = C_6H_5 \cdot N:C[CH(CO_2 \cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Durch gelindes Erwärmen von Aceton-α.α.α'.α'-tetracarbonsäure-tetramethylester mit Anilin (SCHROETER, *B.* 59, 983). — Nadeln (aus Alkohol). F: 102°.

Aceton-α.α.α'.α'-tetracarbonsäure-trimethylester-anilid $C_{16}H_{17}O_8N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 6-Methoxy-2.4-dioxo-dihydropyran-dicarbonsäure-(3.5)-dimethylester (Syst. Nr. 2626) und Anilin in Benzol (SCHROETER, *B.* 59, 985). — Krystalle (aus Alkohol). F: 114—115°. Läßt sich gegen Phenolphthalein als einbasische Säure titrieren. — Natriumsalz. Leicht löslich. — Kupfersalz. Moosgrüne Krystalle (aus Alkohol). Schwer löslich.

Kupplungsprodukte aus Anilin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-oxo-carbonsäuren.

α-Methylanilino-β-acetyl-acrylsäure $C_{12}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C(CO_2H):CH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus je 1 Mol Methylanilin und Acetylbrenztraubensäure in Alkohol + Benzol (KÜSTER, ERFLE, *B.* 59, 1017). Durch Umlagerung von Acetonoxalsäure-methylanilid (S. 274) beim Lösen in Alkohol (K., E., *B.* 59, 1017). — Nadeln. Sintert bei 58° und zersetzt sich bei höherer Temperatur.

Äthylester $C_{14}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5):CH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung der Säure (KÜSTER, ERFLE, *B.* 59, 1017). Durch Einw. von Methylanilin auf Acetylbrenztraubensäure-äthylester in Alkohol (K., E., *B.* 59, 1017). — Gelbliche Prismen ohne bestimmten Schmelzpunkt. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer in Äther.

2-Oxy-α-phenylimino-phenylessigsäure-anilid, 2-Oxy-phenylglyoxylsäure-anil-anilid $C_{20}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Gelbliche Nadeln (aus Methanol). F: 177° bis 178° (v. AUWERS, HERBENER, *J. pr.* [2] 114, 332).

4-Methoxy-phenylglyoxylsäure-anilid, Anisoylameisensäure-anilid $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Anilinsalz der Anisoylameisensäure beim Schütteln mit Phosphorpentachlorid in absol. Äther (MEISENHEIMER, LANGE, *B.* 57, 284). Durch Kochen von 4-Methoxy-α-oximino-phenylessigsäure-anilid mit 2n-Schwefelsäure (BORSCHE, FRITZSCHE, *B.* 59, 276). Aus β-4'-Methoxy-benzil-7-oxim (E II 8, 369) beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in absol. Äther unter Kühlung (M., L., *B.* 57, 283). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 106° bis 107° (M., L.), 107° (B., F.). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (M., L.).

4-Methoxy-α-oximino-phenylessigsäure-anilid, 4-Methoxy-glyoxylsäure-oxim-anilid, p-Anisylglyoximsäureanilid $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von Isonitrosoacetanilid in eiskalter wäßriger Natronlauge mit 4-Methoxy-benzoldiazoniumchlorid-Lösung (BORSCHE, FRITZSCHE, *B.* 59, 276). — Hellbraune Nadeln (aus Benzol). F: 163—164°. — Wird durch siedende 2n-Schwefelsäure zu 4-Methoxy-phenyl-glyoxylsäure-anilid hydrolysiert.

4-Methoxy-α-benzimino-hydrozimtsäure-anilid bzw. **4-Methoxy-α-benzamino-zimtsäure-anilid** $C_{23}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(:N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ bzw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5):CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 2-Phenyl-4-anisyliden-oxazolon-(5) (Syst. Nr. 4300) mit Anilin (GRÄNACHER, GULBAS, *Helv.* 10, 825). — Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 254°. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

6 - Oxy - α - phenylimino - 2.4 - dimethyl - phenylessigsäure, 6 - Oxy-2.4 - dimethyl - phenylglyoxylsäure - anil $C_{16}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von 1 Mol Anilin auf 2.3-Dioxo-4.6-dimethyl-cumaran in siedendem Alkohol oder Eisessig (v. AUWERS, HERBENER, *J. pr.* [2] **114**, 331). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 123—124° (Zers.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. Löst sich in Natronlauge und in Sodalösung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot. — Beim Kochen mit verd. Alkohol oder mit Säuren sowie bei längerem Aufbewahren wird der Anilinrest abgespalten.

$C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$; HO; CH_3; CH_3

6-Methoxy-α-phenylimino-2.4-dimethyl-phenylessigsäure-methylester $C_{18}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot N{:}C(CO_2\cdot CH_3)\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Schütteln von 6-Oxy-α-phenylimino-2.4-dimethyl-phenylessigsäure mit Dimethylsulfat und Alkali (v. AUWERS, HERBENER, *J. pr.* [2] **114**, 331). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 110—111°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. — Wird weder durch $^1/_2$-stdg. Kochen mit alkoh. Lauge noch durch $^1/_4$-stdg. Kochen mit alkoh. Salzsäure oder verd. Essigsäure verändert.

6-Oxy-2.4-dimethyl-phenylglyoxylsäure-anilid $C_{16}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch kurzes Kochen äquimolekularer Mengen 2.3-Dioxo-4.6-dimethyl-cumaran und Anilin in Benzol (FRIES, *A.* **442**, 266). Durch Lösen von 2.3-Dioxo-4.6-dimethyl-cumaran-anil-(2) in alkoh. Alkali (FRIES, *A.* **442**, 263, 266). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzin). F: 127°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Benzol, löslich in Benzin. — Regeneriert bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbad oder beim Behandeln mit Acetanhydrid 2.3-Dioxo-4.6-dimethyl-cumaran. Geht im Schmelzfluß in das Anil des 6-Oxy-2.4-dimethyl-phenylglyoxylsäure-anilids über; die gleiche Verbindung entsteht neben 2.3-Dioxo-4.6-dimethyl-cumaran auch bei kurzem Kochen in Eisessig.

$CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$; HO; CH_3; CH_3

6-Oxy-α-phenylimino-2.4-dimethyl-phenylessigsäure-anilid, Anil des 6-Oxy-2.4-dimethyl-phenylglyoxylsäure-anilids $C_{22}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Durch Schmelzen von 6-Oxy-2.4-dimethyl-phenylglyoxylsäure-anilid (FRIES, *A.* **442**, 266). Durch Kochen von 6-Oxy-2.4-dimethyl-phenylglyoxylsäure-anilid (FRIES, *A.* **442**, 267) oder von 2.3-Dioxo-4.6-dimethyl-cumaran (FRIES, *A.* **442**, 267; v. AUWERS, HERBENER, *J. pr.* [2] **114**, 332) mit Anilin in Eisessig. — Nadeln (aus Alkohol). F: 194—195° (v. AU., H.), 197° (FRIES). Leicht löslich in Benzol, löslich in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Ligroin (v. AU., H.); leicht löslich in Eisessig und Benzol, löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzin (FRIES). Löst sich schwer in kalter Natronlauge und fällt beim Ansäuern unverändert wieder aus (v. AU., H.); die Lösung in Natronlauge ist schwach gelb (FRIES). — Liefert beim Behandeln mit Säuren 2.3-Dioxo-4.6-dimethyl-cumaran zurück (v. AU., H.). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid entsteht 2.3-Dioxo-4.6-dimethyl-cumaran-anil-(3) (FRIES).

[2-Oxy-naphthyl-(1)]-glyoxylsäure-anilid $C_{18}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen 2.3-Dioxo-4.5-benzo-cumaran und Anilin in siedendem Alkohol oder Benzol (GIUA, DE FRANCISCIS, *G.* **54**, 512; FRIES, *A.* **442**, 277). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzin oder Benzol). F: 124° (FRIES), 126—127° (Zers.) (G., DE F.). Löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, Äther und Alkohol, schwer löslich in Petroläther (G., DE F.); leicht löslich in Alkohol und Eisessig, löslich in Benzol, ziemlich schwer löslich in Benzin (FRIES). In verd. Natronlauge unverändert löslich (FRIES). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine dunkelrote Färbung (G., DE F.). — Geht schon bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbad quantitativ in 2.3-Dioxo-4.5-benzo-cumaran über (SAFTIEN, *B.* **58**, 1958 Anm. 1).

Anil des [2 - Oxy - naphthyl - (1)] - glyoxylsäure - anilids $C_{24}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Durch kurzes Aufkochen von 2.3-Dioxo-4.5-benzo-cumaran mit überschüssigem Anilin (SAFTIEN, *B.* **58**, 1959). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). Schmilzt gegen 175° unter Rotfärbung. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzin. — Bei kurzem Aufkochen mit Acetanhydrid entsteht 2-Oxo-3-phenylimino-4.5-benzo-cumaran. Geht bei längerem Kochen in Eisessig in 1.2-Benzo-acridin-carbonsäure-(9) über.

α-Benzoyloxy-α-phenyl-benzoylessigsäure-anilid $C_{28}H_{21}O_4N = \begin{matrix}C_6H_5\cdot NH\cdot CO\\ C_6H_5\cdot CO\cdot O\end{matrix}>C<\begin{matrix}C_6H_5\\ CO\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Bei der Einw. von Benzil auf Phenylisocyanid und Benzoesäure in Äther (PASSERINI, *G.* **54**, 534). — Prismen (aus Benzol). F: 194—195° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge dl-Mandelsäure-anilid und Benzoesäure.

2 - Oxy - benzanthron - carbonsäure -(Bz 1)- anilid $C_{24}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 2-Oxy-benzanthron-carbonsäure-(Bz 1) mit Anilin (BRADSHAW, PERKIN, *Soc.* **121**, 913). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 274—276°. Löst sich in Alkalien mit grüner Fluorescenz.

$CO\cdot NH\cdot C_6H_5$; OH; O

Bis-[β-oxo-δ-phenylimino-γ-cyan-pentyl]-sulfid bzw. **Bis-[β-oxo-δ-anilino-γ-cyan-γ-pentenyl]-sulfid** (β'-Thio-bis-α-acetyl-N-phenyl-diacetonitril) $C_{24}H_{22}O_2N_4S$ = $[C_6H_5 \cdot N:C(CH_3) \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot CH_2]_2S$ bzw. $[C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CH_3):C(CN) \cdot CO \cdot CH_2]_2S$. *B.* Durch Einw. von Kaliumhydrosulfid auf β-Phenylimino-α-chloracetyl-butyronitril (S. 275) in Methanol unter Kühlung (BENARY, LAU, *B.* **56**, 594). — Nadeln (aus Aceton). F: 170—172°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Aceton, schwer löslich in Methanol, Alkohol, Äther und Benzol, kaum löslich in Petroläther und Wasser.

4.5-Dimethoxy-2-phenyliminomethyl-benzoesäure bzw. **5.6-Dimethoxy-3-anilino-phthalid** $C_{16}H_{15}O_4N$, Formel I bzw. II, **Anil der Metaopiansäure,** Anilino-metaopiansäure. *B.* Durch Einw. von Anilin auf Metaopiansäure in siedendem Wasser oder siedendem Methanol (FARGHER, PERKIN, *Soc.* **119**, 1742). Aus dem Anilinsalz des 4.5-Dimethoxy-phthalonsäure-anils beim Erhitzen auf 180—190° oder beim Kochen in Xylol (F., P., *Soc.* **119**, 1738). — Prismen. F: 213—214°. Sehr schwer löslich in siedendem Methanol, leichter in Aceton. Löslich in wäßr. Ammoniak. Löst sich in konz. Salzsäure mit gelber Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelgelb und wird beim Versetzen mit wenig Salpetersäure braun.

I. $CH_3 \cdot O \cdot$, $CH_3 \cdot O \cdot$ [Benzolring] $\cdot CH:N \cdot C_6H_5$, $\cdot CO_2H$

II. $CH_3 \cdot O \cdot$, $CH_3 \cdot O \cdot$ [Benzolring] $—CH(NH \cdot C_6H_5)—O—CO—$

III. $HO \cdot$ [Benzolring] $\cdot CH_3$, $\cdot CO_2 \cdot R$, $\cdot OH$, $CH:N \cdot C_6H_5$

4.5-Dimethoxy-2-phenyliminomethyl-benzoesäure-methylester, Anilino-metaopiansäure-methylester $C_{17}H_{17}O_4N$ = $C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Metaopiansäure-methylester und Anilin in warmem Methanol (FARGHER, PERKIN, *Soc.* **119**, 1741). — Krystalle. F: ca. 143°.

Anil des Hämatommsäuremethylesters $C_{16}H_{15}O_4N$, Formel III (R = CH_3). *B.* Neben 4.6-Dioxy-2.5-dimethyl-benzoesäure-methylester (E II **10**, 285) beim Kochen von Atranorin (E II **10**, 727) mit 1 Mol Anilin in Methanol (ASAHINA, HAYASHI, *C.* **1929** I, 762). — Gelbe Nadeln. F: 166°.

Anil des Hämatommsäureäthylesters $C_{17}H_{17}O_4N$, Formel III (R = C_2H_5). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (ASAHINA, HAYASHI, *C.* **1929** I, 762; *Chem. Abstr.* **23** [1929], 2982). — Gelbe Krystalle. F: 130°.

Anil des Atranorins $C_{25}H_{23}O_7N$, Formel IV. *B.* Aus Atranorin und Anilin in siedendem Äther (ASAHINA, HAYASHI, *C.* **1929** I, 762; *Chem. Abstr.* **23** [1929], 2982). — Gelbe Nadeln. F: 166°.

IV. $HO \cdot$ [Benzolring] (CH_3, $\cdot OH$, $CH:N \cdot C_6H_5$) $\cdot CO \cdot O \cdot$ [Benzolring] (CH_3, $\cdot CO_2 \cdot CH_3$, $\cdot OH$, CH_3)

V. $CH_3 \cdot O \cdot$, $CH_3 \cdot O \cdot$ [Benzolring] $\cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$, $\cdot CO_2H$

4.5-Dimethoxy-α-phenylimino-2-carboxy-phenylessigsäure, 4.5-Dimethoxy-phthalonsäure-anil bzw. **5.6-Dimethoxy-3-anilino-phthalid-carbonsäure-(3)** $C_{17}H_{15}O_6N$, Formel V bzw. VI. *B.* Das Anilinsalz entsteht aus 4.5-Dimethoxy-phthalonsäure bei der Einw. von Anilin in heißem Wasser (FARGHER, PERKIN, *Soc.* **119**, 1738). — Anilinsalz $C_6H_7N + C_{17}H_{15}O_6N$. Krystalle (aus Aceton) oder Blättchen (aus Methanol). F: 179—180° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Methanol und Aceton in der Kälte, fast unlöslich in Benzol, Xylol und Petroläther. Verdünnte Salzsäure färbt das Anilinsalz gelb; beim Erwärmen entsteht eine farblose Lösung. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tief orangeroter Farbe. Beim Behandeln mit kalter Natronlauge wird Anilin abgespalten; säuert man die erhaltene Lösung mit Salzsäure wieder an, so bildet sich das Anilinsalz zurück. Beim Erhitzen auf 180—190° oder beim Kochen mit Xylol entsteht das Anil der Metaopiansäure (s. o.), im letzten Fall neben geringen Mengen einer Verbindung $C_{16}H_{15}O_4N$(?) (s. u.).

VI. $CH_3 \cdot O \cdot$, $CH_3 \cdot O \cdot$ [Benzolring] $—C(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H—O—CO—$

VII. $CH_3 \cdot O \cdot$, $CH_3 \cdot O \cdot$ [Benzolring] $\cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, $\cdot CO_2H$

Verbindung $C_{16}H_{15}O_4N$(?). *B.* Entsteht als Nebenprodukt beim Erhitzen des Anilinsalzes des 4.5-Dimethoxy-phthalonsäure-anils in Xylol (FARGHER, PERKIN, *Soc.* **119**, 1738, 1740). — Citronengelbe Flitter (aus Eisessig). Schmilzt nicht bis 280°. Fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in siedender methylalkoholischer Kalilauge. Aus der Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Wasser ein gelatinöser Niederschlag gefällt.

4.5-Dimethoxy-phthalonsäure-anilid-(1 oder 2) $C_{17}H_{15}O_6N$, Formel VII oder VIII. *B.* Aus dem Anilinsalz der im folgenden Artikel beschriebenen Verbindung beim Lösen in kalter Sodalösung und folgenden Versetzen mit Salzsäure oder bei kurzem Kochen mit Chloroform (KURODA, PERKIN, *Soc.* **123**, 2104). — Krystalle (aus Alkohol). F: 208°. — Liefert mit Anilin in Benzol die Ausgangsverbindung zurück. Beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt erhält man N-Phenyl-4.5-dimethoxy-phthalonimid, Metahemipinsäure-monoanilid und geringe Mengen einer Verbindung vom Schmelzpunkt 280°.

VIII. $CH_3\cdot O\cdot$, $CH_3\cdot O\cdot$ [Benzolring] $\cdot CO\cdot CO_2H$, $\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$

IX. $CH_3\cdot O\cdot$, $CH_3\cdot O\cdot$ [Benzolring] $\cdot C(OH)(NH\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$, $\cdot CO_2H$

α-Oxy-4.5-dimethoxy-α-anilino-2-carboxy-phenylessigsäure-anilid oder **α-Oxy-4.5-dimethoxy-α-anilino-2-carbanilino-phenylessigsäure** $C_{23}H_{22}O_6N_2$, Formel IX oder X. *B.* Das Anilinsalz entsteht aus 4.5-Dimethoxy-phthalonsäureanhydrid und Anilin in Benzol (KURODA, PERKIN, *Soc.* **123**, 2096, 2104). — Anilinsalz $C_6H_7N + C_{23}H_{22}O_6N_2$. Krystalle. Schmilzt bei 151°, wird wieder fest und schmilzt erneut bei 238°, vermutlich unter Übergang in 4.5-Dimethoxy-phthalonsäure-dianilid (oder 5.6-Dimethoxy-3-anilino-phthalid-carbonsäure-(3)-anilid) (s. u.). Löslich in Benzol, Chloroform und Aceton. Beim Lösen in Sodalösung und folgenden Ansäuern oder bei kurzem Kochen mit Chloroform entsteht 4.5-Dimethoxy-phthalonsäure-anilid-(1 oder 2).

X. $CH_3\cdot O\cdot$, $CH_3\cdot O\cdot$ [Benzolring] $\cdot C(OH)(NH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$, $\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$

XI. $CH_3\cdot O\cdot$, $CH_3\cdot O\cdot$ [Benzolring] $\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$, $\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$

4.5-Dimethoxy-phthalonsäure-dianilid oder **5.6-Dimethoxy-3-anilino-phthalid-carbonsäure-(3)-anilid** $C_{23}H_{20}O_5N_2$, Formel XI oder XII. *B.* Beim Erhitzen von 4.5-Dimethoxy-phthalonsäureanhydrid mit überschüssigem Anilin auf dem Dampfbad (KURODA, PERKIN, *Soc.* **123**, 2105). Entsteht wahrscheinlich auch beim Schmelzen des Anilinsalzes der im vorhergehenden Artikel beschriebenen Verbindung (K., P., *Soc.* **123**, 2104). — Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 238°. Sehr schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln; unlöslich in Sodalösung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot. — Spaltet beim Kochen mit verd. Natronlauge Anilin ab.

XII. $CH_3\cdot O\cdot$, $CH_3\cdot O$ [Benzolring] $—C(NH\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$, $CO—O$

XIII. O, $\cdot CO_2H$, C, $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot$, $HO\cdot$, $\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$, $\cdot OH$

Aurintricarbonsäure-dianilid $C_{34}H_{24}O_7N_2$, Formel XIII bzw. desmotrope Formen. *B.* Bei gemeinsamer Oxydation einer Lösung von 5.5'-Methylen-disalicylsäure-dianilid und Salicylsäure in konz. Schwefelsäure durch Erwärmen mit Natriumnitrit auf 40—55° (DURAND & HUGUENIN, D.R.P. 370468; *C.* **1923** II, 1116; *Frdl.* **14**, 732). — Rot. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure eine Sulfonsäure, die chromgebeizte Wolle rotstichig violett färbt.

[GRIMM]

Kupplungsprodukte aus Anilin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-sulfonsäuren, Carboxy-sulfonsäuren und Oxy-carboxy-sulfonsäuren.

2-Anilino-äthan-sulfonsäure-(1), N-Phenyl-taurin $C_8H_{11}O_3NS = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$ (H 541). *B.* Durch Erhitzen von 2-Chlor-äthan-sulfonsäure-(1) mit 2 Mol Anilin auf 130—140° (DEMARS, *Bl. Sci. pharmacol.* **29**, 492; *C.* **1923** I, 1019). — Gibt mit Kupfer(I)-oxyd eine grünblaue Färbung, die bald in Rot, später in Braun übergeht (DELÉPINE, DEM., *Bl. Sci. pharmacol.* **29**, 17; *C.* **1922** I, 634). — Anilinsalz $C_6H_7N + C_8H_{11}O_3NS$. Braunschwarze Krystalle (DEM.).

2-Methylanilino-äthan-sulfonsäure-(1), N-Methyl-N-phenyl-taurin $C_9H_{13}O_3NS = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$ (H 542). *B.* Beim Erhitzen von 2-Chlor-äthan-sulfonsäure-(1) mit Methylanilin (vgl. H 542) auf 130—135° (DEMARS, *Bl. Sci. pharmacol.* **29**, 494; *C.* **1923** I, 1019). — Blaßviolette Krystalle (aus Alkohol). F: 239—240°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

2-Äthylanilino-äthan-sulfonsäure-(1), N-Äthyl-N-phenyl-taurin $C_{10}H_{15}O_3NS = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (DEMARS, *Bl. Sci. pharmacol.* **29**, 494; *C.* **1923** I, 1019). — Grünliche Krystalle (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol.

α-Sulfo-propionsäure-anilid $C_9H_{11}O_4NS$ = C_6H_5·NH·CO·CH(SO_3H)·CH_3. *B.* Das Anilinsalz entsteht beim Kochen des Anilinsalzes der inakt. α-Sulfo-propionsäure (S. 76) mit überschüssigem Anilin (BACKER, *R.* **40**, 583). — Hygroskopische Krystalle mit 1 H_2O. Schmilzt wasserfrei bei ca. 205° (B., *R.* **40**, 586). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Äther, Petroläther und Benzol (B., *R.* **40**, 585). Elektrisches Leitvermögen bei verschiedenen Konzentrationen bei 25°: B., *Versl. Akad. Amsterdam* **31** [1922], 379; *Chem. Abstr.* **17** [1923], 1180. — Gibt mit Chromschwefelsäure eine rotviolette Färbung (B., *R.* **40**, 586). — Salze: B., *R.* **40**, 584. — $NaC_9H_{10}O_4NS + H_2O$. Zersetzt sich bei 125°. — $Cu(C_9H_{10}O_4NS)_2 + 5\,H_2O$. Hellblaue Krystalle. — $[Cu(NH_3)_4](C_9H_{10}O_4NS)_2 + 4\,NH_3 + H_2O$. Violette Krystalle. — $[Cu(C_5H_5N)_4](C_9H_{10}O_4NS)_2 + H_2O$ s. bei Pyridin, Syst. Nr. 3051. — $Ba(C_9H_{10}O_4NS)_2 + H_2O$. Krystalle. — $Co(C_9H_{10}O_4NS)_2 + 7\,H_2O$. Rosa Krystalle. Wird beim Erhitzen unter Wasserverlust blauviolett. — Anilinsalz $C_6H_7N + C_9H_{11}O_4NS$. Krystalle (aus Wasser). F: ca. 255°. Löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, sehr schwer löslich in Benzol, fast unlöslich in Petroläther.

Inaktives α-Sulfo-buttersäure-anilid $C_{10}H_{13}O_4NS$ = C_6H_5·NH·CO·CH(SO_3H)·C_2H_5. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BACKER, DE BOER, *R.* **43**, 423; *Versl. Akad. Amsterdam* **32**, 76; *C.* **1923** III, 297). — Wird durch Strychnin in die optisch-aktiven Komponenten gespalten. — $Cu(C_{10}H_{12}O_4NS)_2$. Grüne Krystalle. — $Ba(C_{10}H_{12}O_4NS)_2 + 3\,H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Verwittert an der Luft unter Verlust von 1 H_2O. — $Co(C_{10}H_{12}O_4NS)_2 + 7\,H_2O$. Rote Nadeln. Verliert im Vakuum über Schwefelsäure 2 H_2O. — $Ni(C_{10}H_{12}O_4NS)_2 + 7\,H_2O$. Grüne krystallinische Masse. Verliert im Vakuum über Schwefelsäure 2 H_2O. — Anilinsalz $C_6H_7N + C_{10}H_{13}O_4NS$. Nadeln (aus Wasser). F: 253—256°.

Linksdrehendes α-Sulfo-buttersäure-anilid $C_{10}H_{13}O_4NS$ = C_6H_5·NH·CO·CH(SO_3H)·C_2H_5. *B.* Durch Spaltung der inaktiven Form mit Hilfe von Strychnin (BACKER, DE BOER, *R.* **43**, 428). Entsteht in teilweise racemisierter Form bei kurzem Erhitzen des Anilinsalzes der l-α-Sulfobuttersäure (S. 76) mit überschüssigem Anilin auf 180° (B., DE B., *R.* **43**, 431). — $[M]_D$: —16,5° (c = 1). Rotationsdispersion: B., DE B. — $Cu(C_{10}H_{12}O_4NS)_2$ (bei 100°). Gelbgrün. Sehr hygroskopisch. $[M]_D$: —31,5° (absol. Alkohol; c = 0,7); $[M]_{605}$: —32,5° (0,8%ige wäßrige Lösung). Rotationsdispersion in Wasser und absol. Alkohol: B., DE B. — $Ba(C_{10}H_{12}O_4NS)_2 + 3{,}5\,H_2O$. Krystalle (aus Wasser). $[M]_D$: —34° (c = 3,5). Rotationsdispersion: B., DE B. — $Co(C_{10}H_{12}O_4NS)_2$. Blau. Die Lösung in absol. Alkohol ist rotbraun. $[M]_D$: —65° (absol. Alkohol; c = 0,6). Rotationsdispersion in absol. Alkohol: B., DE B. — $Co(C_{10}H_{12}O_4NS)_2 + 3\,H_2O$. Rote Krystalle. Die Lösung in absol. Alkohol ist dunkelrot. $[M]_D$: —31,5° (1,1%ige wäßrige Lösung), —78° (absol. Alkohol; c = 1). Rotationsdispersion in Wasser und absol. Alkohol: B., DE B. — $Ni(C_{10}H_{12}O_4NS)_2$. Die Lösung in absol. Alkohol ist dunkelgelb. $[M]_D$: —123° (absol. Alkohol; c = 1). Rotationsdispersion in absol. Alkohol: B., DE B. — $Ni(C_{10}H_{12}O_4NS)_2 + 3\,H_2O$. Grüne Krystalle. $[M]_D$: —30° (1,6%ige wäßrige Lösung), —123,5° (absol. Alkohol; c = 1,5). Rotationsdispersion in Wasser und absol. Alkohol: B., DE B. — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_{10}H_{13}O_4NS + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser.

Inaktives β-Sulfo-buttersäure-anilid $C_{10}H_{13}O_4NS$ = C_6H_5·NH·CO·CH_2·CH(SO_3H)·CH_3. *B.* Beim Kochen von Crotonsäureanilid mit Kaliumdisulfit in verd. Alkohol (BACKER, BLOEMEN, *R.* **45**, 107). Das Anilinsalz entsteht beim Kochen des sauren Anilinsalzes der inaktiven β-Sulfobuttersäure (S. 77) mit überschüssigem Anilin (B., BL., *R.* **45**, 107). — Krystallpulver. Verfärbt sich bei ca. 125° und schmilzt bei ca. 173—178°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aceton, fast unlöslich in Äther. — Läßt sich über das Brucinsalz, aber nicht über das Strychninsalz, in die optisch-aktiven Komponenten spalten (B., BL., *R.* **45**, 119, 120). — $Cu(C_{10}H_{12}O_4NS)_2$. Grüne Nadeln. Zersetzt sich bei 100° (B., BL., *R.* **45**, 108). — $Ba(C_{10}H_{12}O_4NS)_2 + H_2O$. Blättchen (aus Wasser). — $Co(C_{10}H_{12}O_4NS)_2 + 5\,H_2O$. Rosa Krystalle. Löslich in absol. Alkohol. — $Ni(C_{10}H_{12}O_4NS)_2 + 5\,H_2O$. Grüne Krystalle. Löslich in absol. Alkohol. — Anilinsalz $C_6H_7N + C_{10}H_{13}O_4NS$. Krystallpulver (aus absol. Alkohol). F: ca. 234° (Zers.). Löslich in Wasser. — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_{10}H_{13}O_4NS + 2\,H_2O$. Krystalle (B., BL., *R.* **45**, 119).

In wäßriger Lösung linksdrehendes β-Sulfo-buttersäure-anilid $C_{10}H_{13}O_4NS$ = C_6H_5·NH·CO·CH_2·CH(SO_3H)·CH_3. *B.* Aus inaktivem β-Sulfo-buttersäure-anilid durch Spaltung mit Brucin (BACKER, BLOEMEN, *R.* **45**, 120). Aus dem (nicht näher beschriebenen) Anilinsalz der l-β-Sulfo-buttersäure beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin auf 190° (B., BL.). — Nadeln. Schmilzt zwischen 165° und 168°. $[M]_D^{20}$: —17,0° (0,07 m-Lösung in Wasser), +18,2° (0,04 m-Lösung in absol. Alkohol), +6,8° (0,04 m-Lösung in Aceton). Rotationsdispersion in Wasser, absol. Alkohol und Aceton: B., BL. — $Cu(C_{10}H_{12}O_4NS)_2$. Blaugrüne Nadeln. $[M]_D^{20}$: —37° (0,016 m-Lösung). Rotationsdispersion: B., BL. — $Ba(C_{10}H_{12}O_4NS)_2 + H_2O$. Blättchen. $[M]_D^{20}$: —34° (0,02 m-Lösung in Wasser). Rotationsdispersion: B., BL. — $Co(C_{10}H_{12}O_4NS)_2 + 5\,H_2O$. Rosa Krystalle. Gibt das Krystallwasser teilweise bei 130° ab. $[M]_D^{20}$: —37° (0,016 m-Lösung in Wasser), —24° (0,013 m-Lösung in absol. Alkohol). Rotationsdispersion in Wasser und absol. Alkohol: B., BL. — $Ni(C_{10}H_{12}O_4NS)_2 + 5\,H_2O$. Hellgrüne Krystalle. $[M]_D^{20}$: —34° (0,016 m-Lösung in Wasser), —14,8° (0,012 m-Lösung in absol. Alkohol). Rotationsdispersion in Wasser und absol.

Alkohol: B., Bl. — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_{10}H_{13}O_4NS + 10\,H_2O$. Prismen (aus Wasser). Verliert $9\,H_2O$ gegen 100°.

Inaktives α-Sulfo-n-valeriansäure-anilid $C_{11}H_{15}O_4NS = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(SO_3H)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Anilinsalz entsteht aus dem Anilinsalz der inaktiven α-Sulfo-n-valeriansäure (S. 77) beim Kochen mit überschüssigem Anilin (Backer, Toxopéus, *R.* **45**, 901). — $Cu(C_{11}H_{14}O_4NS)_2$. Gelbgrüne, hygroskopische Krystalle. — $Ba(C_{11}H_{14}O_4NS)_2 + 2\,H_2O$. Krystalle (aus verd. Alkohol). — $Co(C_{11}H_{14}O_4NS)_2 + 3\,H_2O$. Hellrote, hygroskopische Krystalle. Das wasserfreie Salz ist violett. — $Ni(C_{11}H_{14}O_4NS)_2 + 3\,H_2O$. Hellgrüne Krystalle. Gibt das Krystallwasser bei 150° ab; das wasserfreie Salz ist gelb. — Anilinsalz $C_6H_7N + C_{11}H_{15}O_4NS$. Nadeln (aus Wasser). F: ca. 257° (Zers.).

Rechtsdrehendes α-Sulfo-n-valeriansäure-anilid $C_{11}H_{15}O_4NS = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(SO_3H)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dl-α-Sulfo-n-valeriansäure-anilid durch Spaltung mit Strychnin (Backer, Toxopéus, *R.* **45**, 902). — Harzig. $[M]_D^{18}$: +4,2° (0,16 m-wäßr. Lösung), +26,3° (0,08 m-Lösung in absol. Alkohol). Rotationsdispersion in Wasser und absol. Alkohol: B., T. — $Cu(C_{11}H_{14}O_4NS)_2$. Gelbgrüne Krystalle. Löst sich in Wasser mit blaugrüner, in absol. Alkohol mit gelbgrüner Farbe. $[M]_D^{18}$: +7,6° (0,04 m-Lösung in Wasser), +79,4° (0,02 m-Lösung in absol. Alkohol). Rotationsdispersion in Wasser und absol. Alkohol: B., T. — $Ba(C_{11}H_{14}O_4NS)_2 + 3\,H_2O$. Nadeln. $[M]_D^{18}$: +15,2° (0,05 m-Lösung). Rotationsdispersion: B., T. — $Co(C_{11}H_{14}O_4NS)_2 + 3\,H_2O$. Rote, hygroskopische Krystalle. Löst sich in Wasser mit hellroter, in absol. Alkohol mit dunkelvioletter Farbe. $[M]_D^{18}$: +11,6° (0,015 bzw. 0,04 m-Lösung in Wasser), +74,4° bzw. +92,2° (0,02 bzw. 0,005 m-Lösung in absol. Alkohol). Rotationsdispersion in Wasser und absol. Alkohol: B., T. — $Ni(C_{11}H_{14}O_4NS)_2 + 3\,H_2O$. Grüne Krystalle. Das wasserfreie Salz ist gelb. $[M]_D^{18}$: +7,6° (0,04 m-Lösung in Wasser), +102,6 bzw. +112,8° (0,02 bzw. 0,01 m-Lösung in absol. Alkohol). Rotationsdispersion in Wasser und absol. Alkohol: B., T. — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_{11}H_{15}O_4NS + H_2O$. Prismen (aus Wasser).

Linksdrehendes α-Sulfo-n-valeriansäure-anilid $C_{11}H_{15}O_4NS = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(SO_3H)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Anilinsalz entsteht aus dem Anilinsalz der rechtsdrehenden α-Sulfo-n-valeriansäure (S. 77) beim Kochen mit überschüssigem Anilin (Backer, Toxopéus, *R.* **45**, 903). — Anilinsalz. Nadeln (aus Alkohol). Gibt bei der Umsetzung mit Bariumcarbonat ein linksdrehendes Bariumsalz.

3-Fluorsulfonyl-benzoesäure-anilid $C_{13}H_{10}O_3NFS = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot SO_2F$. *B.* Aus Benzoylchlorid-sulfofluorid-(3) (E II **11**, 217) und Anilin in Äther (Steinkopf, *J. pr.* [2] **117**, 35). — Nadeln (aus Benzol). F: 157—158°. Leicht löslich in Aceton und Essigester und in heißem Alkohol, ziemlich leicht in Benzol, ziemlich schwer in Äther, unlöslich in Benzin und Wasser.

Inaktives α-Sulfo-phenylessigsäure-anilid $C_{14}H_{13}O_4NS = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(SO_3H)\cdot C_6H_5$. *B.* Das Anilinsalz entsteht beim Kochen des neutralen Anilinsalzes der inakt. α-Sulfo-phenylessigsäure (S. 77) mit überschüssigem Anilin (Brust, *R.* **47**, 161). — Hygroskopische Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 205°. Schwer löslich in Alkohol und Äther. — Zersetzt sich beim Erhitzen in wäßr. Lösung unter Bildung von Anilin. — $Cu(C_{14}H_{12}O_4NS)_2$. Blau, krystallinisch. Hygroskopisch. — $Ba(C_{14}H_{12}O_4NS)_2 + 6\,H_2O$. Nadeln (aus Wasser). — $Co(C_{14}H_{12}O_4NS)_2 + 8\,H_2O$. Rosa Krystalle. Wird bei 110° unter Blaufärbung wasserfrei. Das wasserfreie Salz ist hygroskopisch. — $Ni(C_{14}H_{12}O_4NS)_2 + 6\,H_2O$. Grün, krystallinisch. — Anilinsalz $C_6H_7N + C_{14}H_{13}O_4NS$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 242° (unter teilweiser Zersetzung). — Chininsalz $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_{14}H_{13}O_4NS + 2\,H_2O$. — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_{14}H_{13}O_4NS + 3\,H_2O$. — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_{14}H_{13}O_4NS + 3\,H_2O$.

Linksdrehendes α-Sulfo-phenylessigsäure-anilid $C_{14}H_{13}O_4NS = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(SO_3H)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Spaltung der inaktiven Form mit Chinin oder Strychnin (Brust, *R.* **47**, 167). — $[M]_D$: —12° (für die freie Säure und das Ammoniumsalz). — Die Säure und ihre Salze racemisieren sich leicht beim Erhitzen. Beim Erhitzen mit Anilin entsteht inaktives α-Sulfo-phenylessigsäure-anilid.

[4-Sulfo-3-oxy-naphthoesäure-(2)]-anilid $C_{17}H_{13}O_5NS$, Formel I. *B.* Aus [3-Oxy-naphthoesäure-(2)]-anilid und Chlorsulfonsäure in Nitrobenzol bei 50—60° (Dziewonski, Loewenhof, *Bl. Acad. polon.* [A] **1927**, 532; *C.* **1928** II, 45) oder in Tetrachloräthan bei 80° (I. G. Farbenind., D.R.P. 482944; *C.* **1930** I, 440; *Frdl.* **16**, 506). — Nadeln. F: 198—199° (Dz., L.). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in Kalilauge Phthalsäureanhydrid (Dz., L.). Beim Behandeln mit Brom in wäßr. Lösung entsteht [4-Brom-3-oxy-naphthoesäure-(2)]-anilid (Dz., L.; I. G. Farbenind.). Bei der Einw. von Chlorsulfonsäure auf das Natriumsalz in Nitrobenzol bei etwa 60° bildet sich [4.7-Disulfo-3-oxy-naphthoesäure-(2)]-anilid (S. 287) (Dz., L.). Gibt beim Kochen mit Wasser oder besser mit verd. Mineralsäuren [3-Oxy-naphthoesäure-(2)]-anilid (Dz., L.). Liefert in der Kalischmelze bei 170—240° 3-Oxy-naphthoesäure-(2) (Dz., L.). Das Natriumsalz gibt mit diazotiertem Anilin [4-Benzolazo-3-oxy-naphthoesäure-(2)]-anilid (Syst. Nr. 2143) (Dz., L.). — $NaC_{17}H_{12}O_5NS$. Nadeln. Leicht löslich in Natronlauge und Sodalösung, schwerer

in Natriumacetat-Lösung (I. G. Farbenind.). Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine hellgrüne, in alkoh. Lösung eine dunkelgrüne Färbung; die alkal. Lösungen fluorescieren stark grün (Dz., L.). — $Na_2C_{17}H_{11}O_5NS$. Nadeln (Dz., L.). — $KC_{17}H_{12}O_5NS$. Nadeln (aus Wasser) (Dz., L.).

[4-Sulfo-3-acetoxy-naphthoesäure-(2)]-anilid $C_{19}H_{15}O_6NS = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_{10}H_5(SO_3H)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Chlorsulfonsäure auf [3-Acetoxy-naphthoesäure-(2)]-anilid in Nitrobenzol bei 50—60° (DZIEWONSKI, LOEWENHOF, *Bl. Acad. polon.* [A] **1927**, 536; *C.* **1928** II, 45). Durch Acetylieren von [4-Sulfo-3-oxy-naphthoesäure-(2)]-anilid (Dz., L.). — Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig + Acetanhydrid bildet sich [4-Nitro-3-acetoxy-naphthoesäure-(2)]-anilid (S. 261). — $NaC_{19}H_{14}O_6NS$. Nadeln (aus Wasser).

I. $\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$, $\cdot OH$, SO_3H II. $\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$, $\cdot OH$, SO_3H

[5-Sulfo-3-oxy-naphthoesäure-(2)]-anilid $C_{17}H_{13}O_5NS$, Formel II. *B.* Bei der Kondensation von 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(5) mit Anilin in Gegenwart von Phosphortrichlorid in Dimethylanilin oder Xylol, zunächst bei 75°, dann bei 140° (I. G. Farbenind., D.R.P. 484664; *C.* **1930** I, 1372; *Frdl.* **16**, 505). — Anilinsalz. Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 282—283° (unkorr.).

[7-Sulfo-3-oxy-naphthoesäure-(2)]-anilid $C_{17}H_{13}O_5NS$, Formel III. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (I. G. Farbenind., D.R.P. 484664; *C.* **1930** I, 1372; *Frdl.* **16**, 505). Entsteht ferner beim Erwärmen von [3-Oxy-naphthoesäure-(2)]-anilid mit konz. Schwefelsäure auf 60° bis 90° (Höchster Farbw., D.R.P. 397313; *C.* **1924** II, 1023; *Frdl.* **14**, 473; DZIEWONSKI, LOEWENHOF, *Bl. Acad. polon.* [A] **1927**, 538; *C.* **1928** II, 45). — Gibt in der Kalischmelze bei 160—220° 3.7-Dioxy-naphthoesäure-(2) (Dz., L.). — $NaC_{17}H_{12}O_5NS$. Blättchen (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in Wasser (Dz., L.). Die wäßr. Lösungen fluorescieren grün, die Lösungen in Alkalien sind grünlichgelb. — $Na_2C_{17}H_{11}O_5NS$. Grünlichgelbe Nadeln (aus Wasser) (Dz., L.). — Anilinsalz. Stäbchen (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 297—298° (unkorr.) (I. G. Farbenind.).

III. $HO_3S\cdot$, $\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$, $\cdot OH$ IV. $HO_3S\cdot$, $\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$, $\cdot OH$, SO_3H

[4.7-Disulfo-3-oxy-naphthoesäure-(2)]-anilid $C_{17}H_{13}O_8NS_2$, Formel IV. *B.* Durch Einw. von Chlorsulfonsäure auf [4-Sulfo-3-oxy-naphthoesäure-(2)]-anilid oder auf [3-Oxy-naphthoesäure-(2)]-anilid in Nitrobenzol bei ca. 60° (DZIEWONSKI, LOEWENHOF, *Bl. Acad. polon.* [A] **1927**, 537; *C.* **1928** II, 45). — Bei der Kalischmelze erhält man 3.7-Dioxy-naphthoesäure-(2). — $Na_2C_{17}H_{11}O_8NS_2$. Blättchen (aus verd. Alkohol). Gibt mit Eisenchlorid eine grauviolette, beim Erhitzen eine grüne Färbung. — $Na_3C_{17}H_{10}O_8NS_2$. Grünlichgelbe Nadeln (aus Wasser). Schwerer löslich als das Dinatriumsalz.

Kupplungsprodukte aus Anilin und acyclischen Oxy-aminen sowie Oxy-oxo-aminen.

N-Phenyl-äthylendiamin, [β-Amino-äthyl]-anilin $C_8H_{12}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ (H 543). *B.* Beim Erhitzen von (nicht näher beschriebenem) N-[β-Oxy-äthyl]-N-phenyl-guanidin-hydrochlorid mit Salzsäure (D: 1,19) auf 180° (Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 446547; *C.* **1927** II, 1079; *Frdl.* **15**, 1708). — Kp: 261—262°. — Pikrat. F: 162° (vgl. H 543).

N.N-Diäthyl-N′-phenyl-äthylendiamin, [β-Diäthylamino-äthyl]-anilin $C_{12}H_{20}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Diäthyl-[β-chlor-äthyl]-amin mit Anilin in Benzol (I. G. Farbenind., D.R.P. 488945; *Frdl.* **16**, 2696). Beim Erhitzen von p-Toluolsulfonsäure-[(β-chlor-äthyl)-anilid] mit alkoh. Diäthylamin-Lösung im Rohr auf 160° und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Eisessig + Salzsäure (CLEMO, PERKIN, *Soc.* **125**, 1809). — Fast geruchloses Öl. Kp_{17}: 163° (CL., P.); Kp_5: 121—123° (I. G. Farbenind.).

N.N′-Diphenyl-äthylendiamin $C_{14}H_{16}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$ (H 543; E I 282). *B.* Beim Erhitzen von Anilin mit p-Toluolsulfonsäure-[β-chlor-äthylester] und Natriumcarbonat in Xylol auf dem Wasserbad (CLEMO, PERKIN, *Soc.* **121**, 647). — Hydrochlorid (vgl. H 543). F: 230°.

N-Methyl-N′.N′-diäthyl-N-phenyl-äthylendiamin, Methyl-[β-diäthylamino-äthyl]-anilin $C_{13}H_{22}N_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Methylanilin mit Diäthyl-[β-chlor-äthyl]-amin in Benzol (I. G. Farbenind., D.R.P. 488945; *Frdl.* **16**, 2697). Durch Umsetzung von Methyl-[β-chlor-äthyl]-anilin mit Diäthylamin (I. G. Farbenind.). — Flüssigkeit. Kp_5: 124—126°.

N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-äthylendiamin $C_{16}H_{20}N_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$ (H 544; E I 282). *B.* Beim Erhitzen von Methylanilin mit p-Toluolsulfonsäure-[β-chloräthylester] und Natriumcarbonat auf 105° (CLEMO, PERKIN, *Soc.* **121**, 648). — Krystalle (aus Methanol).

N-[β-Diäthylamino-äthyl]-acetanilid $C_{14}H_{22}ON_2 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. Kp_5: 143—144° (I. G. Farbenind., D.R.P. 486771; *Frdl.* **16**, 2695).

N.N'-Diphenyl-N.N'-dicarbäthoxy-äthylendiamin, Äthylendicarbanilsäure-diäthylester, Diphenyl-äthylendiurethan $C_{20}H_{24}O_4N_2 = C_6H_5\cdot N(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_5$ (H 546). *B.* Beim Schütteln von N.N'-Diphenyl-äthylendiamin in Äther mit Chlorameisensäure-äthylester und Alkalilauge (BASTERFIELD, WOODS, WRIGHT, *Am. Soc.* **48**, 2373). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 88°.

1.2-Dianilino-propan, N.N'-Diphenyl-propylendiamin $C_{15}H_{18}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$.

a) ***Inaktive Form, dl-N.N'-Diphenyl-propylendiamin*** $C_{15}H_{18}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$ (H 550). Nadeln. F: 28—29° (KIPPING, POPE, *Soc.* **125**, 2397). — Ist durch d- und l-Campher-β-sulfonsäure in die optisch-aktiven Komponenten spaltbar.

Dibenzoylderivat, 1.2-Bis-benzoylanilino-propan $C_{29}H_{26}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5$ (H 550). F: 140—141° (KIPPING, POPE, *Soc.* **125**, 2398).

b) ***Rechtsdrehende Form, d-N.N'-Diphenyl-propylendiamin*** $C_{15}H_{18}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Das [l-Campher]-β-sulfonat wird bei der Spaltung der inaktiven Form mit Hilfe von [l-Campher]-β-sulfonsäure als schwer löslicher Anteil erhalten (KIPPING, POPE, *Soc.* **125**, 2397). — F: 44—45°. $[\alpha]^{20}_{546,1}$: +24,4° (Alkohol; c = 1,8), +18,4° (Alkohol; c = 12). — [l-Campher]-β-sulfonat. Krystalle (aus Aceton + Alkohol).

Diacetylderivat $C_{19}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$. Krystalle. F: 101—102° (KIPPING, POPE, *Soc.* **125**, 2398). $[\alpha]^{20}_{546,1}$: +142° (Alkohol; c = 0,6).

Dibenzoylderivat $C_{29}H_{26}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 144° (KIPPING, POPE, *Soc.* **125**, 2398). $[\alpha]^{20}_{546,1}$: +221° (Alkohol; c = 1). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

c) ***Linksdrehende Form, l-N.N'-Diphenyl-propylendiamin*** $C_{15}H_{18}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Das [d-Campher]-β-sulfonat wird bei der Spaltung der inaktiven Form mit Hilfe von [d-Campher]-β-sulfonsäure als schwer löslicher Anteil erhalten (KIPPING, POPE, *Soc.* **125**, 2397). — Tafeln (aus Äther). F: 44—45°. $[\alpha]^{20}_{546,1}$: —23,7° (Alkohol; c = 1,8), —17,9° (Alkohol; c = 12). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — [d-Campher]-β-sulfonat $C_{15}H_{18}N_2 + 2\,C_{10}H_{16}O_4S$. Nadeln (aus Aceton + Alkohol). F: 173°. $[\alpha]^{15}_{546,1}$: +22,7° (Alkohol; c = 1). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich leicht in Wasser, Aceton und Essigester.

Diacetylderivat $C_{19}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$. Krystalle. F: 101—102° (KIPPING, POPE, *Soc.* **125**, 2398). $[\alpha]^{20}_{546,1}$: —138° (Alkohol; c = 0,6).

Dibenzoylderivat $C_{29}H_{26}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 144° (KIPPING, POPE, *Soc.* **125**, 2398). — $[\alpha]^{20}_{546,1}$: —218° (Alkohol; c = 1). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Racemisches 2.3-Dianilino-butan, dl-2.3-Dianilino-butan $C_{16}H_{20}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_5$ (vgl. H 550). *B.* Neben geringeren Mengen der meso-Form beim Erhitzen von 2.3-Dibrom-butan mit Anilin auf 160° (MORGAN, SKINNER, *Soc.* **127**, 1732, 1734; M., HICKINBOTTOM, BARKER, *Pr. roy. Soc.* [A] **110**, 517; *C.* **1926** I, 2797). — Viscoses Öl. Mischbar mit den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther (M., H., B.). — Versuch zur Spaltung in die optisch-aktiven Komponenten durch [d-Campher]-β-sulfonsäure: M., H., B. Beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure (bis zu 20% SO_3-Gehalt) bildet sich Sulfanilsäure (M., SK., *Soc.* **127**, 1741). Gibt bei längerem Erhitzen mit Äthylenbromid und Natriumcarbonat auf 115—120° dl-1.4-Diphenyl-2.3-dimethyl-piperazin (Syst. Nr. 3460) und geringere Mengen N.N'-Diphenyl-piperazin (Syst. Nr. 3460) (M., H., B.). Liefert mit Formaldehyd in wäßr. Alkohol dl-1.3-Diphenyl-4.5-dimethyl-imidazolidin (Syst. Nr. 3460) (M., H., B.). Das Sulfat gibt bei längerem Erhitzen mit überschüssigem Anilin auf 200—230° 9-Methyl-acridin (Syst. Nr. 3088) (M., H., B.). Bei der Kupplung mit diazotierter Anthranilsäure oder Sulfanilsäure entstehen Azofarbstoffe, die sich in optisch-aktive Komponenten zerlegen lassen (M., SK., *Soc.* **127**, 1735, 1739). — Hydrochlorid $C_{16}H_{20}N_2 + 2\,HCl$. Blättchen. F: 205—208° (M., H., B.). — Sulfat $C_{16}H_{20}N_2 + H_2SO_4$. Nadeln (aus Alkohol). F: 182° (M., SK.). In Alkohol leichter löslich als das Sulfat der meso-Form. — Nitrat $C_{16}H_{20}N_2 + 2\,HNO_3$. Krystallpulver. Zersetzt sich bei 170—173° (M., H., B.). Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Pikrat $C_{16}H_{20}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 136—137° (M., SK.). Leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwer in Benzol und Äther (M., H., B.).

meso - 2.3 - Dianilino - butan $C_{16}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. Reinigung über das Dinitrosoderivat (S. 312): MORGAN, SKINNER, *Soc.* **127**, 1735; M., HICKINBOTTOM, BARKER, *Pr. roy. Soc.* [A] **110**, 517; *C.* **1926** I, 2797. — Öl. — Kupplung mit diazotierter Anthranilsäure und Sulfanilsäure: M., SK., *Soc.* **127**, 1738, 1741. — $C_{16}H_{20}N_2 + 2\,HCl$. Krystalle (M., H., B.). — $C_{16}H_{20}N_2 + H_2SO_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 206° (M., SK.). In Alkohol schwerer löslich als das Salz der dl-Form.

Dibenzoylderivat des meso-2.3-Dianilino-butans $C_{30}H_{28}O_2N_2 = [C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(CH_3)—]_2$. F: 250—251° (MORGAN, HICKINBOTTOM, BARKER, *Pr. roy. Soc.* [A] **110** [1926], 517). Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Chloroform.

1 - Dimethylamino - 3 - methylanilino - 2 - methyl - butan, Methyl-[γ-dimethylamino-α.β-dimethyl - propyl] - anilin $C_{14}H_{24}N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei 24-stdg. Erhitzen von Methylanilin mit salzsaurem 3-Chlor-1-dimethylamino-2-methyl-butan auf 110—120° oder bei längerem Kochen von Methylanilin mit 3-Chlor-1-dimethylamino-2-methyl-butan in Benzol (I. G. Farbenind., D.R.P. 488945; *Frdl.* **16**, 2696). — Flüssigkeit. Kp_6: 133—135°.

trans-1.3-Dianilino-buten-(1), dimeres Äthylidenanilin vom Schmelzpunkt 126°, Ecksteinsche Base $C_{16}H_{18}N_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH \\ \Vert \\ HC \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (H 552). Zur Bildung bei der Einw. von Acetaldehyd auf Anilin in salzsaurer Lösung (v. MILLER, EIBNER, *B.* **25** [1892], 2072) vgl. noch EIBNER, KOCH, *Z. ang. Ch.* **39**, 1516. — Bei längerem Aufbewahren von Lösungen in verd. Salzsäure bilden sich Anilin, Chinaldin und harzige Produkte.

1.4-Dianilino-buten-(2) $C_{16}H_{18}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH\!:\!CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen von 1.4-Dibrom-buten-(2) mit überschüssigem Anilin auf dem Wasserbad (v. BRAUN, LEMKE, *B.* **55**, 3556). — Siedet unter 14 mm Druck zwischen 235° und 245°.

1.4-Bis-[(4-nitro-benzoyl)-anilino]-buten-(2) $C_{30}H_{24}O_6N_4 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH\!:\!CH \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 210° (v. BRAUN, LEMKE, *B.* **55**, 3556).

1.4 - Bis - methylanilino - 2.3 - dimethyl - buten - (2) $C_{20}H_{26}N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)\!:\!C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Methylanilin auf festes 1.4-Dibrom-2.3-dimethyl-buten-(2) in Benzol (MACALLUM, WHITBY, *Trans. roy. Soc. Canada* [3] **22** III, 37; *C.* **1929** I, 501). — Blättchen. F: 76—77°.

β - Dimethylamino - β' - anilino - isopropylalkohol $C_{11}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei mehrwöchigem Aufbewahren von Anilin mit 1 Mol Epichlorhydrin und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Dimethylamin in Benzol im Rohr auf 125° (FOURNEAU, RANEDO, *An. Soc. españ.* **18**, 137; *C.* **1921** III, 781). — F: 84°. Kp_{21}: 195°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther, schwer in Benzol.

β-Amino-β'-methylanilino-isopropylalkohol, β-Oxy-γ-methylanilino-propylamin $C_{10}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von γ-Methylanilino-propylenoxyd mit methylalkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° (I. G. Farbenind., D.R.P. 473219; *C.* **1929** II, 350; *Frdl.* **16**, 2838). Durch Erhitzen von N-[γ-Chlor-β-oxy-propyl]-phthalimid mit Methylanilin in Alkohol und Kochen des Reaktionsprodukts mit 20%iger Salzsäure (I. G. Farbenind., D.R.P. 479354; *C.* **1929** II, 3163; *Frdl.* **16**, 2896). — Krystalle (aus Äther). F: 71°. Kp_{30}: 205—210°. Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Benzol, schwer in kaltem Äther. — Hydrochlorid. Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 201° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser.

β - Dimethylamino - β' - methylanilino - isopropylalkohol $C_{12}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von Methylanilin mit 1 Mol Epichlorhydrin und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Dimethylamin in Benzol im Rohr auf 125° (FOURNEAU, RANEDO, *An. Soc. españ.* 18, 136; *C.* **1921** III, 781). — Flüssigkeit. Kp_{14}: 168°. — Hydrochlorid. Hygroskopisch.

β.β' - Bis - methylanilino - isopropylalkohol $C_{17}H_{22}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten beim Erwärmen äquimolekularer Mengen Epichlorhydrin und Methylanilin auf dem Wasserbad (WEDEKIND, BRUCH, *A.* **471**, 94). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 82°. — Färbt sich beim Aufbewahren an der Luft blau. Gibt mit Salpetersäure eine rote Färbung.

β - Dimethylamino - β' - äthylanilino - isopropylalkohol $C_{13}H_{22}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von Äthylanilin mit 1 Mol Epichlorhydrin und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Dimethylamin in Benzol im Rohr auf 125° (FOURNEAU, RANEDO, *An. Soc. españ.* 18, 137; *C.* **1921** III, 781). — Kp_{15}: 195°.

[β-Dimethylamino-β'-äthylanilino-isopropyl]-benzoat $C_{20}H_{26}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. F: 139° (FOURNEAU, RANEDO, *An. Soc. españ.* 18, 137; *C.* 1921 III, 781).

1.3-Dianilino-pentandion-(2.4), ms.ω-Dianilino-acetylaceton $C_{17}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von „Selenacetylaceton" (E II 1, 837) mit 2 Mol Anilin in absol. Alkohol (MORGAN, DREW, *Soc.* 119, 622). — Tafeln. F: 156°. Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in wäßr. Alkalilauge. — Beim Kochen mit Kupferacetat-Lösung scheidet sich Kupfer(I)-oxyd aus.

Kupplungsprodukte aus Anilin und acyclischen Amino-carbonsäuren.

Aminoessigsäure-anilid, Glycinanilid $C_8H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (H 555; E I 285). *B.* Aus Isonitrosoacetanilid durch Reduktion mit Zinn(II)-chlorid und Chlorwasserstoff-Eisessig in der Kälte (Chem. Fabr. SCHERING, EMDE, D.R.P. 346809; *C.* 1922 II, 1137; *Frdl.* 13, 1066) oder durch elektrolytische Reduktion in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure an einer Quecksilber-Kathode (KARRER, HAEBLER, *Helv.* 7, 535). Bei der Einw. von 2 Mol Anilin auf salzsaures Glycylchlorid in Chloroform (USHERWOOD, WHITELEY, *Soc.* 123, 1086). Beim Kochen von [Glycin-N-carbonsäure]-anhydrid (2.5-Dioxo-oxazolidin; Syst. Nr. 4298) mit Anilinpikrat in Essigester (WESSELY, JOHN, *M.* 48, 6). Entsteht aus salzsaurem Glycinäthylester und Anilin (vgl. H 555) nur in geringer Menge (HILL, KELSEY, *Am. Soc.* 42, 1710; vgl. a. U., WH.). — *Darst.* Man sättigt 20 Tle. 95%igen Alkohol bei 10° mit Ammoniak, versetzt mit 1 Tl. Chloracetanilid und bewahrt 5 Tage bei 20° auf; Ausbeute nach entsprechender Aufarbeitung (Trennung von Iminodiessigsäure-dianilid) ca. 70% (HILL, KE., *Am. Soc.* 42, 1706; vgl. a. ABDERHALDEN, BROCKMANN, *Fermentf.* 10, 164; *C.* 1929 I, 2314). — Das Dihydrat schmilzt bei 62—63° (korr.) (A., B.); die durch Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum erhaltene wasserfreie Base hat keinen definierten Schmelzpunkt; sie nimmt aus der Luft Kohlendioxyd auf (HILL, KE.).

Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 1n-Alkalilauge bei 20°: ABDERHALDEN, BROCKMANN, *Fermentf.* 10, 171. Liefert beim Behandeln mit Chinon in Wasser [2-Amino-benzochinon-(1.4)]-N-essigsäure-anilid (Syst. Nr. 1874) (HILPERT, BRAUNS, *Collegium* 1925, 66, 70; H., *Bio. Z.* 166, 80, 87). Beim Erhitzen des Carbonats mit 98%iger Ameisensäure entsteht eine Verbindung $C_9H_{10}O_2N_2$ (s. u.) (USHERWOOD, WHITELEY, *Soc.* 123, 1073, 1086). Gibt beim Behandeln mit 0,5 Mol Schwefelkohlenstoff in kaltem absolutem Alkohol die Verbindung von Dithiocarboxyaminoessigsäure-anilid mit Aminoessigsäureanilid (S. 291) (JOHNSON, HILL, KELSEY, *Am. Soc.* 42, 1713, 1714). — Wird durch Trypsin bei p_H 8,5 nicht gespalten; Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Erepsin bei p_H 8,0 und 37°: ABDERHALDEN, BROCKMANN. — Gibt in wäßr. Lösung mit wenig Kupfersulfat eine dunkelviolette, bei weiterem Zusatz eine blaue Färbung (A., B.).

Hydrochlorid $C_8H_{10}ON_2 + HCl$. Tafeln (aus Wasser oder Alkohol). Schmilzt zwischen 190° und 195° (HILL, KELSEY, *Am. Soc.* 42, 1707). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. — Carbonat $2\,C_8H_{10}ON_2 + H_2CO_3$. Unbeständig. Gibt beim Aufbewahren Kohlendioxyd ab (USHERWOOD, WHITELEY, *Soc.* 123, 1086). — Pikrat $C_8H_{10}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol) oder Tafeln (aus Wasser). F: 186° (korr.; Zers.) (ABDERHALDEN, BROCKMANN, *Fermentf.* 10, 165; vgl. WESSELY, JOHN, *M.* 48, 6).

Verbindung $C_9H_{10}O_2N_2$, vielleicht Formaminoessigsäure-anilid $OHC \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ oder 1-Phenyl-2-oxy-5-oxo-imidazolidin $\begin{matrix} H_2C - NH \\ OC \cdot N(C_6H_5) \end{matrix} \!\!> CH \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen des Carbonats des Aminoessigsäure-anilids mit 98%iger Ameisensäure (USHERWOOD, WHITELEY, *Soc.* 123, 1073, 1086). — Nadeln (aus Wasser). F: 148—150°. — Gibt ein in Nadeln krystallisierendes Acetylderivat $C_{11}H_{12}O_3N_2$ (Nadeln aus Benzol + Alkohol; F: 168—171°).

Anilinoessigsäure-anilid, [N-Phenyl-glycin]-anilid $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 556). *B.* Bei der Einw. von Anilin auf 3-Phenyl-2.5-dioxo-oxazolidin (Syst. Nr. 4298) (FUCHS, *B.* 55, 2943). — *Darst.* Durch 2-stdg. Erhitzen von 1 Mol Chloressigester mit 4 Mol Anilin auf 160—180° (RUGGLI, MARSZAK, *Helv.* 11, 190). Durch ½-stdg. Erhitzen von Chloressigsäure-anilid mit Anilin und Zinkchlorid auf 170—180° (MOTYLEWSKI, *Bl. Acad. polon.* [A] 1926, 96; *C.* 1926 II, 392). — Gibt beim Behandeln mit Brom in Alkohol ein bei 132—133° schmelzendes Dibromderivat $C_{14}H_{12}ON_2Br_2$ (Mo.). — $C_{14}H_{14}ON_2 + HCl$. Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 216° (Mo.). Gibt beim Trocknen bei 110° die gesamte Salzsäure ab. — $C_{14}H_{14}ON_2 + H_2SO_4 + H_2O$. Nadeln (aus verd. Schwefelsäure). F: 194—195° (Zers.) (Mo.).

Acetaminoessigsäure-anilid, [N-Acetyl-glycin]-anilid, Acetursäure-anilid $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Acetylglycin mit Anilin im Rohr auf 190—200°, neben anderen Produkten (HUGOUNENQ, FLORENCE, COUTURE, *Bl. Soc. Chim. biol.* 5, 717; 6, 674; *C.* 1924 II, 465, 2641). Beim Kochen von Acetylglycin-äthylester mit Anilin (GRÄNACHER, SCHELLING, SCHLATTER, *Helv.* 8, 881). Neben Benzylidenanilin beim Kochen

von Essigsäure-[N-benzyliden-glycin]-anhydrid (E II 7, 165) mit 2 Mol Anilin in Tetrachlorkohlenstoff (SCHEIBLER, NEEF, *B.* 59, 1511). — Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus Alkohol). F: 195° (korr.; im zugeschmolzenen Röhrchen) (H., F., C.), 191° (G., SCHE., SCHL.), 186—188° (korr.) (SCH., N.). Bei 20° lösen 100 g Wasser 0,52, 100 g 95%iger Alkohol 4,76 g (H., F., C.). — Wird durch 20%ige Natronlauge bei Zimmertemperatur langsam in Anilin, Glycin und Essigsäure gespalten (H., F., C.). Liefert bei der Einw. von Phosphorpentachlorid in Chloroform, zuletzt auf dem Wasserbad, 1-Phenyl-5-chlor-2-methyl-imidazol (Syst. Nr. 3466) (G., SCHE., SCHL.). — $3C_{10}H_{12}O_2N_2 + 2Cu(OH)_2 + 4KOH + 6H_2O$. Grün, unbeständig (H., F., C.).

Chloracetylanilino-essigsäure-anilid, [N-Phenyl-N-chloracetyl-glycin]-anilid $C_{16}H_{15}O_2N_2Cl$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Anilinoessigsäure-anilid und Chloracetylchlorid in Benzol (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* 21 [1915], 106). — Benzolhaltige Krystalle (aus Benzol). Schmilzt benzolfrei bei 118—120° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, schwer in Äther. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. E I 1, 315.

[N-(dl-α-Brom-propionyl)-glycin]-anilid $C_{11}H_{13}O_2N_2Br = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus Glycinanilid und dl-α-Brom-propionylbromid in Chloroform in Gegenwart von 1n-Natronlauge (ABDERHALDEN, BROCKMANN, *Fermentf.* 10, 169; *C.* 1929 I, 2315). — Krystalle (aus Wasser). F: 145—146° (korr.). Leicht löslich in Aceton und Essigester, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Toluol, schwer löslich in Petroläther und kaltem Wasser. — Liefert bei der Einw. von alkoh. Ammoniak bei 37° dl-Alanyl-glycin-anilid (S. 292).

Benzaminoessigsäure-anilid, Hippursäure-anilid $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (H 556). Liefert beim Erwärmen mit 2 Mol Phosphorpentachlorid in Chloroform auf dem Wasserbad 5-Chlor-1.2-diphenyl-imidazol (Syst. Nr. 3481) (KARRER, GRÄNACHER, *Helv.* 7, 778).

Carbäthoxyaminoessigsäure-anilid, [N-Carbäthoxy-glycin]-anilid $C_{11}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf Glycinanilid in siedendem Äther (JOHNSON, HILL, KELSEY, *Am. Soc.* 42, 1716, 1718). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 137,5°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und heißem Wasser. — Gibt beim Aufbewahren mit alkoh. Kalilauge 3-Phenyl-hydantoin (Syst. Nr. 3587).

Dithiocarboxyaminoessigsäure-anilid $C_9H_{10}ON_2S_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS_2H$. — Verbindung mit Aminoessigsäure-anilid, „Aminoacetaniliddithiocarbamat" $C_8H_{10}ON_2 + C_9H_{10}ON_2S_2$. *B.* Beim Behandeln von 2 Mol Glycinanilid mit 1 Mol Schwefelkohlenstoff in kaltem absolutem Alkohol (JOHNSON, HILL, KELSEY, *Am. Soc.* 42, 1713, 1714). Hellrote Tafeln (aus Wasser). F: 145° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. Zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft oder in alkoh. Lösung unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Liefert beim Erwärmen mit Quecksilber(II)-chlorid in Wasser 3-Phenyl-2-thio-hydantoin (Syst. Nr. 3587). Gibt beim Erwärmen mit Chlorameisensäureäthylester in absol. Äther „Carbäthoxyaminoacetaniliddithiocarbamat" (s. u.) und Carbäthoxyaminoessigsäure-anilid.

„Carbäthoxyaminoacetanilid-dithiocarbamat" $C_{12}H_{14}O_3N_2S_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Wurde nicht rein erhalten. Angenehm riechende Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 100° (JOHNSON, HILL, KELSEY, *Am. Soc.* 42, 1716). — Unbeständig gegen alle Lösungsmittel mit Ausnahme von Äther. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 120° bei 55 mm Druck unter Bildung von 3-Phenyl-2-thio-hydantoin (Syst. Nr. 3587) und geringen Mengen Carbäthoxyaminoessigsäure-anilid und Abspaltung von Alkohol und Schwefelkohlenstoff oder Kohlenoxysulfid.

Iminodiessigsäure-dianilid, Diglykolamidsäure-dianilid $C_{16}H_{17}O_2N_3 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2)_2NH$ (H 556; E I 285). F: 144,5° (korr.; Zers.) (ABDERHALDEN, BROCKMANN, *Fermentf.* 10, 165; *C.* 1929 I, 2314), 141° (HILL, KELSEY, *Am. Soc.* 42, 1707). — Gibt beim Kochen mit Aceton eine Verbindung $2C_{16}H_{17}O_2N_3 + C_3H_6O$ (Nadeln; F: 166—167°) (H., K., *Am. Soc.* 44, 2369).

[dl-α-Brom-propionyl]-iminodiessigsäure-dianilid $C_{19}H_{20}O_3N_3Br = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2)_2N\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus Iminodiessigsäure-dianilid und dl-α-Brom-propionylbromid in Chloroform (ABDERHALDEN, BROCKMANN, *Fermentf.* 10, 166; *C.* 1929 I, 2314). — Blättchen (aus Wasser). F: 244—245° (korr.; Zers.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Chloroform, Aceton, Äther und kaltem Wasser.

Triglykolamidsäure-trianilid $C_{24}H_{24}O_3N_4 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2)_3N$ (E I 286). *B.* Wird gelegentlich in geringer Menge neben anderen Produkten bei der Einw. von mit Ammoniak gesättigtem 95%igem Alkohol auf Chloracetanilid erhalten (HILL, KELSEY, *Am. Soc.* 42, 1708). — Tafeln (aus Eisessig). F: 238—239° (unter geringer Zersetzung). Unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Acetyl-glycyl-glycin-anilid, Acetyl-diglycin-anilid $C_{12}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Acetylglycin mit Anilin im Rohr auf 190—200°,

neben anderen Produkten (HUGOUNENQ, FLORENCE, COUTURE, *Bl. Soc. Chim. biol.* **5**, 717; **6**, 675; *C.* **1924** II, 465, 2641). — F: 245° (korr.). Löslich in Wasser und Alkohol. — Wird von kalter Natronlauge in Anilin und Acetylglycin gespalten. — Wird durch Magen- oder Pankreassaft nicht angegriffen. — Gibt die Biuretreaktion.

dl-Alanyl-glycin-anilid $C_{11}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Ammoniak auf [N-(dl-α-Brom-propionyl)-glycin]-anilid bei 37° (ABDERHALDEN, BROCKMANN, *Fermentf.* **10**, 169; *C.* **1929** I, 2315). — Krystalle (aus Toluol). F: 124° bis 125°. Löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Chloroform und heißem Toluol, schwer löslich in Äther und Essigester, unlöslich in Petroläther. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 1 n-Alkalilauge bei 20°: A., B. Wird durch Trypsin bei p_H 8,5 und 37° nicht gespalten. Spaltung durch Erepsin bei p_H 8,0 und 37°: A., B. — Pikrat $C_{11}H_{15}O_2N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 198° (korr.; Zers.).

[β-(ω-Phenyl-ureido)-propionyl]-glycin-anilid $C_{18}H_{20}O_3N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Anilin auf [β-Azidoformyl-propionyl]-glycin-azid (E II **4**, 791) in Äther (CURTIUS, HECHTENBERG, *J. pr.* [2] **105**, 308). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 223—224°. Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° β-[ω-Phenyl-ureido]-propionsäure und Glycin.

Aminoessigsäure-methylanilid, Glycin-methylanilid $C_9H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Das Pikrat bildet sich beim Kochen von [Glycin-N-carbonsäure]-anhydrid (Syst. Nr. 4298) mit Methylanilin und Pikrinsäure in Essigester (WESSELY, JOHN, *M.* **48**, 6). — Pikrat $C_9H_{12}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Essigester). Zersetzt sich bei 184° (unkorr.).

Methylaminoessigsäure-methylanilid, Sarkosin-methylanilid $C_{10}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (WESSELY, JOHN, *M.* **48**, 5). — Pikrat $C_{10}H_{14}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Essigester). F: 163° (unkorr.).

Anilinoessigsäure-methylanilid, [N-Phenyl-glycin]-methylanilid $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch kurzes Erwärmen von [Anilinoessigsäure-N-carbonsäure]-anhydrid (Syst. Nr. 4298) mit Methylanilin auf dem Wasserbad (WESSELY, *H.* **146**, 87). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 118°.

Triglykolamidsäure-tris-äthylanilid $C_{30}H_{36}O_3N_4 = [C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_2]_3N$. *B.* Bei der Einw. von konzentriertem wäßrigem oder alkoholischem Ammoniak auf Chloressigsäure-äthylanilid (KELSEY, *Am. Soc.* **46**, 1694). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 119°.

Aminoessigsäure-diphenylamid, Glycin-diphenylamid $C_{14}H_{14}ON_2 = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2$ (H 556). Wird durch Fällung des Hydrochlorids mit Natronlauge als öliges Monohydrat erhalten, das im Vakuum über Schwefelsäure langsam zu wasserfreien Nadeln vom Schmelzpunkt 53—55° erstarrt (KELSEY, *Am. Soc.* **46**, 1695). Die wasserfreie Verbindung ist leicht löslich in Äther; das Hydrat ist sehr leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol. — Hydrochlorid $C_{14}H_{14}ON_2 + HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Nitrat. Tafeln. F: 211—214° (Zers.). Schwer löslich in Wasser.

Acetaminoessigsäure-diphenylamid, Acetylglycin-diphenylamid $C_{16}H_{16}O_2N_2 = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandlung von in Benzol gelöstem Glycin-diphenylamid mit Acetylchlorid und Natronlauge (KELSEY, *Am. Soc.* **46**, 1696). — Nadeln (aus 5%igem Alkohol). F: 157—158°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Chloracetaminoessigsäure-diphenylamid $C_{16}H_{15}O_2N_2Cl = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (KELSEY, *Am. Soc.* **46**, 1696). — Nadeln (aus Alkohol). F: 117—118°.

Benzaminoessigsäure-diphenylamid, Hippursäure-diphenylamid $C_{21}H_{18}O_2N_2 = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (KELSEY, *Am. Soc.* **46**, 1696). — Nadeln (aus Alkohol). F: 182°.

Carbäthoxyaminoessigsäure-diphenylamid, Carbäthoxyglycin-diphenylamid $C_{17}H_{18}O_3N_2 = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Behandlung von Glycin-diphenylamid in Benzol mit Chlorameisensäure-äthylester und Natronlauge (KELSEY, *Am. Soc.* **46**, 1696). — Nadeln (aus Benzol). F: 64—65°. Sehr leicht löslich in Benzol.

Thioharnstoff-N.N′-diessigsäure-bis-diphenylamid $C_{29}H_{26}O_2N_4S = [(C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH]_2CS$. *B.* Aus Glycin-diphenylamid und Thiophosgen in Äther (KELSEY, *Am. Soc.* **46**, 1699). Eine weitere Bildung s. im folgenden Artikel. — Krystalle. F: 260° (unter geringer Zersetzung). Unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

Dithiocarboxyaminoessigsäure-diphenylamid $C_{15}H_{14}ON_2S_2 = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS_2H$. *B.* Die Verbindung mit Aminoessigsäurediphenylamid (S. 293) entsteht beim Behandeln von Aminoessigsäure-diphenylamid mit Schwefelkohlenstoff in Alkohol (KELSEY, *Am. Soc.* **46**, 1697). — Silbersalz. Orangefarbener Niederschlag oder braunes amorphes Pulver.

Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, etwas löslich in Salzsäure. Zersetzt sich bei ca. 220° und 20 mm Druck unter Bildung von Diphenylamin und teerigen Produkten. — Quecksilber(II)-salz $Hg(C_{15}H_{13}ON_2S_2)_2$. Krystalle. Zersetzt sich unter 50 mm Druck bei ca. 155°. — Verbindung mit Aminoessigsäure-diphenylamid (Aminoaceto-phenylanilid-dithiocarbamat) $C_{14}H_{14}ON_2 + C_{15}H_{14}ON_2S_2$. Mikroskopische Krystalle. Schmilzt in einem auf 150—155° vorgewärmten Bad und zersetzt sich sofort unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff. Sehr schwer löslich in Essigester. Löst sich in warmem Alkohol unter Umwandlung in Thioharnstoff-N.N'-diessigsäure-bis-diphenylamid (S. 292).

„Carbäthoxyaminoessigsäurediphenylamiddithiocarbamat" $C_{18}H_{18}O_3N_2S_2 = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Chlorameisensäure-äthylester auf die Verbindung von Aminoessigsäurediphenylamid mit Dithiocarboxyaminoessigsäurediphenylamid (s. o.) in siedendem Äther (KELSEY, *Am. Soc.* **46**, 1697). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol); wird leicht als Öl erhalten. Sintert bei 101°; F: 112—115° (unter geringer Zersetzung). Sehr leicht löslich in Alkohol. — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 120° unter vermindertem Druck.

Iminodiessigsäure-bis-diphenylamid, Diglykolamidsäure-bis-diphenylamid $C_{28}H_{25}O_2N_3 = [(C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot CH_2]_2NH$ (H 556). — Hydrochlorid $C_{28}H_{25}O_2N_3 + HCl$. Tafeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 240—245° (KELSEY, *Am. Soc.* **46**, 1695). Schwer löslich in Alkohol.

Benzoyliminodiessigsäure-bis-diphenylamid $C_{35}H_{29}O_3N_3 = [(C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot CH_2]_2N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Behandlung von Iminodiessigsäure-bis-diphenylamid mit Benzoylchlorid und Natronlauge in Aceton (KELSEY, *Am. Soc.* **46**, 1696). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 200°. Sehr leicht löslich in Aceton, ziemlich schwer in Alkohol.

Anilinoessigsäure-[N.N'-diphenyl-amidin], N-Phenyl-glycin-[N.N'-diphenyl-amidin] $C_{20}H_{19}N_3 = C_6H_5\cdot N{:}C(NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Formen (H 557). *B.* Man versetzt 70 g Anilin mit 10 g Chloressigsäure, fügt langsam 15 g Phosphortrichlorid zu, läßt ca. 12 Stdn. stehen und erhitzt auf 160° (RUGGLI, MARSZAK, *Helv.* **11**, 191). Entsteht auch aus Anilinoessigsäure oder Anilinoessigsäure-anilid beim Erhitzen mit Anilin und Phosphortrichlorid auf 150—160° (R., M.). — Nadeln (aus Essigester). F: 189—190°. — Liefert beim Behandeln mit Brom und wasserfreiem Natriumcarbonat in Chloroform 4-Brom-anilinoessigsäure-[4-brom-anilid] (S. 354) und wenig 4-Brom-anilin. Gibt bei längerem Kochen mit Alkohol oder mit Anilin und Anilinhydrochlorid in Alkohol Anilinoessigsäure-anilid. — Pikrat $C_{20}H_{19}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 135—140°.

N-Phenyl-N-benzoyl-glycin-diphenylamidin $C_{27}H_{23}ON_3 = C_6H_5\cdot N : C(NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Anilinoessigsäure-[N.N'-diphenyl-amidin] und Benzoylchlorid in Pyridin unter Kühlung mit Kältemischung (RUGGLI, MARSZAK, *Helv.* **11**, 191). — Nadeln (aus Alkohol). F: 142°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Chloroform.

Inaktives α-Amino-propionsäure-anilid, dl-Alanin-anilid $C_9H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Ammoniak auf dl-α-Brom-propionsäure-anilid bei 20° (ABDERHALDEN, BROCKMANN, *Fermentf.* **10**, 166; *C.* **1929** I, 2314). — Dickes Öl. Kp_{15-16}: 190—196°. — Wird durch Trypsin bei p_H 8,5 und 37° nicht gespalten; Spaltung durch Erepsin bei p_H 8,0 und 37°: A., B., *Fermentf.* **10**, 172. — Pikrat $C_9H_{12}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 175° (korr.).

α-Anilino-propionsäure-anilid, [N-Phenyl-alanin]-anilid $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_5$ (H 558). *B.* Neben α-Anilino-propionsäure-amid beim Erhitzen von α-Chlor-propionsäure-amid mit Anilin und Natriumacetat auf 133° (DUBSKY, *B.* **54**, 2676).

Chloracetyl-dl-alanin-anilid $C_{11}H_{13}O_2N_2Cl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus dl-Alanin-anilid und Chloracetylchlorid in Chloroform in Gegenwart von 1 n-Natronlauge (ABDERHALDEN, BROCKMANN, *Fermentf.* **10**, 167; *C.* **1929** I, 2314). — Nadeln. F: 156° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, ziemlich leicht in Chloroform und heißem Wasser, schwer in Äther.

Glycyl-dl-alanin-anilid $C_{11}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Neben der folgenden Verbindung bei der Einw. von wäßrig-alkoholischem Ammoniak auf Chloracetyl-dl-alanin-anilid (ABDERHALDEN, BROCKMANN, *Fermentf.* **10**, 168; *C.* **1929** I, 2314). — Krystalle. Schmilzt unscharf bei 80°. Löslich in Wasser, heißem Alkohol, heißem Toluol und Aceton, schwer löslich in Äther. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 1 n-Alkalilauge bei 20°: A., B. — Spaltung durch Erepsin bei p_H 8,0 und 37° und durch Trypsin bei p_H 8,5 und 37°: A., B. — Pikrat $C_{11}H_{15}O_2N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 186° (korr.; Zers.).

Dianilid des Iminodiessigsäure-bis-[α-carboxy-äthylamids] $C_{22}H_{27}O_4N_5 = [C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2]_2NH$. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Eisessig bestimmt. — *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Prismen (aus Alkohol). F: 207—208° (ABDERHALDEN, BROCKMANN, *Fermentf.* **10**, 168; *C.* **1929** I, 2314).

Inaktives α-Amino-propionsäure-diphenylamid, dl-Alanin-diphenylamid $C_{15}H_{16}ON_2$ = $(C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Ammoniak auf dl-α-Brom-propionsäure-diphenylamid bei 37° (ABDERHALDEN, BROCKMANN, *Fermentf.* **10**, 171; *C.* **1929** I, 2314). — Krystalle. F: 86° (korr.). Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer löslich in Wasser. — Wird weder durch Erepsin noch durch Trypsin bei p_H 8,0 bzw. 8,5 und 37° gespalten.

β-Anilino-propionsäure-anilid $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$ (H 558). *B.* Neben überwiegenden Mengen β-Anilino-propionsäure bei 3-tägiger Ultraviolett-Belichtung von Acrylsäure und Anilin in Toluol (STOERMER, ROBERT, *B.* **55**, 1037). — F: 95°.

β-Anilino-buttersäure-anilid $C_{16}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_5$ (H 558). *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei 3-tägiger Ultraviolett-Belichtung von Crotonsäure und Anilin in Benzol (STOERMER, ROBERT, *B.* **55**, 1035).

N-Phenyl-N-[β-amino-butyryl]-glycin $C_{12}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5\cdot N(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von N-Phenyl-N-[β-carbomethoxyamino-butyryl]-glycin-äthylester (s. u.) mit 3,3 Mol 1 n-Kalilauge auf dem Wasserbad (LEUCHS, SANDER, *B.* **58**, 1531). — Amorph. Nicht rein erhalten.

N-Phenyl-N-[β-carbomethoxyamino-butyryl]-glycin $C_{14}H_{18}O_5N_2 = C_6H_5\cdot N(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln des Äthylesters (s. u.) mit 1,1 Mol 1 n-Alkalilauge (LEUCHS, SANDER, *B.* **58**, 1531). — Blaßgelbes viscoses Öl. — $NH_4C_{14}H_{17}O_5N_2$. Blättchen (aus Methanol + Äther). Leicht löslich in Wasser und Methanol, schwerer in Alkohol.

Äthylester $C_{16}H_{22}O_5N_2 = C_6H_5\cdot N(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B*r Aus β-Carbomethoxyamino-butyrylchlorid und Anilinoessigsäure-äthylester in Äther unte. Eiskühlung (LEUCHS, SANDER, *B.* **58**, 1530). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 94,5—95,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Essigester, löslich in Äther, sehr schwer löslich in Petroläther und Wasser. — Gibt bei der Verseifung mit 1 n-Alkalilauge je nach den Bedingungen N-Phenyl-N-[β-carbomethoxyamino-butyryl]-glycin oder N-Phenyl-N-[β-amino-butyryl]-glycin.

α(oder β)-Anilino-isobuttersäure-anilid vom Schmelzpunkt 155° $C_{16}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot NH\cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$ (H 558). *B.* In geringer Menge beim Eintragen von 12 g gepulvertem Kaliumhydroxyd in eine Lösung von 5,6 g Anilin und 12 g Chloreton (E II 1, 415) in 50 cm³ Alkohol (BANTI, *G.* **59**, 820, 822). — F: 155—157°. Unlöslich in Kalilauge. — Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure α(oder β)-Anilino-isobuttersäure vom Schmelzpunkt 184—185° (S. 254).

δ-Benzamino-n-valeriansäure-anilid $C_{18}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus d-Benzamino-n-valeriansäure-chlorid und Anilin in Xylol bei gewöhnlicher Temperatur (KANEWSKAJA, Ж. **59**, 644; *C.* **1928** I, 1026). — Nadeln (aus Alkohol). F: 170—171°.

Aminomalonsäure-dianilid $C_{15}H_{15}O_2N_3 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2CH\cdot NH_2$ (H 559). *B.* Durch Reduktion von Isonitrosomalonsäure-dianilid (S. 277) mit Zinkstaub und Eisessig, mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Alkohol oder Äther oder mit Ammoniumsulfid in Alkohol (RENDALL, WHITELEY, *Soc.* **121**, 2119). — Prismen (aus Alkohol). F: 146°.

[l(+)-Glutaminsäure]-γ-anilid $C_{11}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Anilin auf [l(+)-Glutaminsäure]-γ-bromid (E II 4, 906) in Natriumdicarbonat-Lösung bei Raumtemperatur (STEWART, TUNNICLIFFE, *Biochem. J.* **19**, 215) oder auf das entsprechende Chlorid in Chloroform bei Gegenwart von Natronlauge (VOSS, GUTTMANN, *H.* **204** [1932], 6), neben dem Anilid der linksdrehenden Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) (V., G.). Durch katalytische Hydrierung von N-Carbobenzyloxy-[l(+)-glutaminsäure]-γ-anilid[1]) in Methanol + Eisessig (BEHRENS, BERGMANN, *J. biol. Chem.* **129** [1939], 594). — Nadeln (aus Wasser); F: 209° (Zers.); löslich in Alkohol, Eisessig und heißem Wasser, unlöslich in Äther und Benzol (V., G.). Prismen (aus starkem Alkohol); F: 193—194°; fast unlöslich in absol. Methanol und Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser, leicht in wäßr. Alkoholen (B., B.). — Gibt bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Eisensalzen in ammoniakalischer Lösung oder mit Kaliumhypobromit Bernsteinsäure-monoanilid (ST., T.; V., G.). — $C_{11}H_{14}O_3N_2 + HCl$. Nadeln. F: 176—177° (V., G.). $[\alpha]_D^{22}$: —26,1° (50%iger Alkohol; p = 5). Leicht löslich in Wasser und wäßr. Alkohol, schwerer in absol. Alkohol.

Ein von HUGOUNENQ, FLORENCE, COUTURE (*Bl. Soc. Chim. biol.* **6**, 672; *C.* **1924** II, 2641) durch 8-stdg. Kochen von l(+)-Glutaminsäure mit Anilin erhaltenes, als Glutaminsäure-γ-anilid angesehenes Präparat ist das Anilid der linksdrehenden Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) gewesen (GRAY, *Soc.* **1928**, 1265).

[l(+)-Glutaminsäure]-dianilid $C_{17}H_{19}O_2N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von l(+)-Glutaminsäure mit überschüssigem Anilin auf 240° (vgl. E II 4, 904) (HUGOUNENQ, FLORENCE, COUTURE, *Bl. Soc. Chim. biol.* **6**, 673; *C.* **1924** II, 2641;

[1]) Diese Verbindung wird nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] von BEHRENS, BERGMANN (*J. biol. Chem.* **129**, 594) beschrieben.

vgl. dagegen GRAY, *Soc.* **1928**, 1264). — Prismen. F: 200° (Maquennescher Block). Schwer löslich in Wasser.

Inaktive α.α'-Dianilino-bernsteinsäure $C_{16}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 560). Beim Verschmelzen mit Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxyd und Natriumamid unter Durchleiten von Ammoniak bei 230—240° und Behandeln der in Wasser gelösten Schmelze mit Luft erhält man Indigo (BAILEY, POTTER, *Am. Soc.* **44**, 215).

dl-β-Anilino-äpfelsäure-dianilid $C_{22}H_{21}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei längerem Erhitzen von dl-β-Chlor-äpfelsäure I (E II **3**, 290) mit 4 Mol Anilin auf 130°, neben geringen Mengen dl-β-Anilino-äpfelsäure-anil (DAKIN, *J. biol. Chem.* **48**, 290). — Hellgelbe Nadeln (aus 90%igem Methanol). F: 210—211° (unkorr.).

α-Anilino-β-phenylimino-buttersäure-anilid bzw. **α.β-Dianilino-crotonsäure-anilid** $C_{22}H_{21}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot C(CH_3){:}N \cdot C_6H_5$ bzw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(NH \cdot C_6H_5){:}C(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von α-Chlor-acetessigsäure-anilid mit Anilin in Alkohol (BÜLOW, KING, *A.* **439**, 215). — Nadeln (aus Alkohol). F: 201—202°. Schwer löslich in Alkohol, Benzol und Ligroin, unlöslich in Äther; sehr leicht löslich in Eisessig unter teilweiser Zersetzung.

4-Oxo-2-phenylimino-5-anilino-3-cyan-pentan, β-Phenylimino-α-anilinoacetyl-butyronitril (N-Phenyl-α-anilinoacetyl-diacetonitril) $C_{18}H_{17}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot C(CH_3){:}N \cdot C_6H_5$ bzw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CN){:}C(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Imino-α-chloracetyl-butyronitril (E II **3**, 467) und aus β-Phenylimino-α-chloracetyl-butyronitril (S. 275) beim Erwärmen mit Anilin auf dem Wasserbad (BENARY, SCHWOCH, *B.* **57**, 338). — Nadeln (aus Alkohol). F: 214—216°. Schwer löslich in Äther, Benzol, Essigester, Aceton und Petroläther, ziemlich schwer in Alkohol, leicht in Chloroform, unlöslich in Wasser. Löslich in verd. Säuren. — $C_{18}H_{17}ON_3 + HCl + HgCl_2$. Nadeln (aus Alkohol). Färbt sich bei 215° dunkel, zersetzt sich bei 230°. — Pikrat $C_{18}H_{17}ON_3 + C_6H_3O_7N_3$. Citronengelb. Schmilzt unscharf bei 165—166°.

Kupplungsprodukt aus Anilin und einem Magnesium-Derivat einer Oxy-Verbindung.

β-Methylanilino-äthylmagnesiumhydroxyd $C_9H_{13}ONMg = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Mg \cdot OH$. *B.* Das Chlorid bildet sich aus Methyl-[β-chlor-äthyl]-anilin und Magnesiumspänen unter Zusatz von mit Jod aktivierter Kupfer-Magnesiumlegierung in Äther (GILMAN, HECK, *B.* **62**, 1382). — Das Chlorid liefert mit Butyraldehyd in Äther 1-Methylanilino-hexanol-(3) und 1.4-Bis-methylanilino-butan. [H. RICHTER]

Kupplungsprodukte aus Anilin und anorganischen Säuren.

a) Kupplungsprodukte aus Anilin und HOCl bzw. HOBr.

N-Chlor-anilin, Phenylchloramin $C_6H_6NCl = C_6H_5 \cdot NHCl$. Tritt nach DURAND, NAVES (*Bl.* [4] **37**, 722) intermediär bei der Einw. von Äthylhypochlorit auf Anilin-N-magnesiumbromid auf (gelbe, rettichartig riechende Flüssigkeit) und wandelt sich weiter in 2-Chlor-anilin, 4-Chlor-anilin und Azobenzol um.

N-Chlor-formanilid $C_7H_6ONCl = C_6H_5 \cdot NCl \cdot CHO$ (H 562). *B.* Durch Einw. einer mit Kohlendioxyd gesättigten Natriumhypochlorit-Lösung auf Formanilid (FONTEIN, *R.* **47**, 647). — Geschwindigkeit der Umlagerung in 4-Chlor-formanilid in Wasser, verd. Alkohol und verd. Essigsäure in Gegenwart von Salzsäure bei 25°: F., *R.* **47**, 648. Gleichgewicht der Reaktion $C_6H_5 \cdot NCl \cdot CHO + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5 \cdot NH \cdot CHO + HOCl$ bei 25° in Wasser: SOPER, *Soc.* **127**, 101; in 20%iger Essigsäure: S., SMITH, *Soc.* **1928**, 140.

N-Chlor-acetanilid $C_8H_8ONCl = C_6H_5 \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$ (H 562; E I 287). Darstellung durch Einw. einer mit Kohlendioxyd gesättigten Natriumhypochlorit-Lösung auf Acetanilid: FONTEIN, *R.* **47**, 641. — Schmilzt bei langsamem Erwärmen bei 87—88° (BRADFIELD, *Soc.* **1928**, 351). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser: PORTER, WILBUR, *Am. Soc.* **49**, 2146; in Alkohol: GRAHAM, MACBETH, *Soc.* **121**, 2605. In Wasser von 25° lösen sich 0,0138 Mol/l (SOPER, PRYDE, *Soc.* **1927**, 2768). Löslichkeit in Kaliumchlorid-Lösung, Kaliumnitrat-Lösung und verd. Salpetersäure bei 25°: S., PR.

Zur Umlagerung in 4-Chlor-acetanilid (vgl. H 562; E I 287) beim Belichten vgl. PORTER, WILBUR, *Am. Soc.* **49**, 2147; Geschwindigkeit der Umlagerung bei der Ultraviolett-Bestrahlung von Lösungen in verd. Essigsäure: MATHEWS, WILLIAMSON, *Am. Soc.* **45**, 2577. Beim Erwärmen auf 100° im Rohr entstehen 40—50% 4-Chlor-acetanilid, 16,5—18% 2-Chlor-acetanilid und 4—7% 2.4-Dichlor-acetanilid; bei manchen Versuchen erhält man auch Acetanilid (BRADFIELD, *Soc.* **1928**, 352); zur thermischen Umlagerung vgl. a. PO., WI., *Am. Soc.* **49**, 2148. Die bei der Umlagerung durch Chlorwasserstoff in Chloroform, Eisessig und 50%iger Essigsäure entstehenden Produkte enthalten 70, 67 und 57% 4-Chlor-acetanilid (ORTON, BRADFIELD, *Soc.* **1927**, 995). Geschwindigkeit der Umlagerung in 4-Chlor-acetanilid in Salzsäure verschiedener

Konzentration bei 17,65°, 25° und 35°: HARNED, SELTZ, *Am. Soc.* **44**, 1480; in 1n-Salzsäure und in 1n-Lösungen von Salzsäure in Wasser-Alkohol-, Wasser-Methanol- und Wasser-Essigsäure-Gemischen bei 25° im Dunkeln und im Sonnenlicht: FONTEIN, *R.* **47**, 642, 646; in Gegenwart von Neutralsalzen: ÅKERLÖF, *Medd. Vet.-Akad. Nobelinst.* **6**, Nr. 2, S. 9; *C.* **1923** III, 1071.

Gleichgewicht der Reaktion $C_6H_5 \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 + HOCl$ bei 25° in Wasser: SOPER, *Soc.* **127**, 101; in 20%iger Essigsäure: S., SMITH, *Soc.* **1928**, 140. Geschwindigkeit der Hydrolyse zu Acetanilid durch Salzsäure bei Gegenwart von Acetanilid, Phenol oder p-Kresol bei 25°: S., *J. phys. Chem.* **31**, 1195; S., PRYDE, *Soc.* **1927**, 2768; durch Schwefelsäure verschiedener Konzentration und durch 1n-Salpetersäure und Überchlorsäure in Gegenwart von p-Kresol bei 25°: S., PR., *Soc.* **1927**, 2769.

Geschwindigkeit der Überführung in 4-Brom-acetanilid durch 0,1n-Bromwasserstoffsäure (vgl. H 563) bei 25°: RICHARDSON, SOPER, *Soc.* **1929**, 1878, 1881; durch Bromwasserstoffsäure in 10%iger Essigsäure bei ca. 3°: FONTEIN, *R.* **47**, 658; Einfluß von Natrium- und Kaliumnitrat, Methanol, Alkohol und Rohrzucker auf die Geschwindigkeit dieser Reaktion: RI., SO.

Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von N-Chlor-acetanilid in Benzol wird die der Reaktion $3\,C_6H_5 \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3 + 5\,NH_3 \rightarrow 3\,C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 + 3\,NH_4Cl + N_2$ entsprechende Menge Stickstoff frei (SHORT, *Soc.* **119**, 1446). Bei der Einw. auf Natriumamid in Benzol erhält man α-Acetyl-phenylhydrazin (SH.). Hydrazinhydrat wird durch N-Chlor-acetanilid in Alkohol unter Entwicklung von 1 Mol Stickstoff zersetzt (HIRST, MACBETH, *Soc.* **121**, 910). Beim Kochen mit salzsaurer Titan(III)-chlorid-Lösung wird das Chlor quantitativ abgespalten (BLACK, H., MACB., *Soc.* **121**, 2531).

N-Chlor-acetanilid gibt beim Kochen mit Anilin in Benzol 2.4-Dichlor-anilin und Acetanilid und wirkt auch auf Dimethylanilin, Diphenylamin und 3-Dimethylamino-phenylacetat chlorierend, aber nicht auf Triphenylamin und 3-Nitro-dimethylanilin (KHARASCH, *Am. Soc.* **43**, 1889, 1893). Gibt mit Natriumacetanilid in Äther N.N'-Diacetyl-hydrazobenzol (SHORT, *Soc.* **119**, 1447). Liefert bei der Umsetzung mit Triphenylphosphin in Chloroform die Verbindung $(C_6H_5)_3PCl \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$(?) (Syst. Nr. 2272) (MASRIERA, *An. Soc. españ.* **22**, 35; *C.* **1924** I, 1769). Reagiert nicht mit Quecksilberdiphenyl in siedendem Benzol (KH.).

N-Chlor-propionanilid $C_9H_{10}ONCl = C_6H_5 \cdot NCl \cdot CO \cdot C_2H_5$ (H 563). Gleichgewicht der Reaktion $C_6H_5 \cdot NCl \cdot CO \cdot C_2H_5 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_5 + HOCl$ in 20%iger Essigsäure bei 25°: SOPER, SMITH, *Soc.* **1928**, 140. Geschwindigkeit der Umlagerung in 4-Chlor-propionanilid durch wäßrige und wäßrig-alkoholische Salzsäure und Essigsäure + verd. Salzsäure bei 25°: FONTEIN, *R.* **47**, 649.

N-Chlor-butyranilid $C_{10}H_{12}ONCl = C_6H_5 \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Butyranilid mit einer mit Kohlendioxyd gesättigten Hypochlorit-Lösung (FONTEIN, *R.* **47**, 649). — Wurde nicht rein erhalten. Gleichgewicht der Reaktion $C_6H_5 \cdot NCl \cdot CO \cdot C_3H_7 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_3H_7 + HOCl$ in 20%iger Essigsäure bei 25°: SOPER, SMITH, *Soc.* **1928**, 140. — Geschwindigkeit der Umlagerung in Buttersäure-[4-chlor-anilid] durch wäßrige und wäßrig-alkoholische Salzsäure und durch Essigsäure + verd. Salzsäure bei 25°: F., *R.* **47**, 650.

N-Chlor-benzanilid $C_{13}H_{10}ONCl = C_6H_5 \cdot NCl \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 563). Geschwindigkeit der Umlagerung in Benzoesäure-[4-chlor-anilid] durch wäßrige und wäßrig-alkoholische Salzsäure und durch Essigsäure + verd. Salzsäure bei 25°: FONTEIN, *R.* **47**, 651.

N.N-Dichlor-anilin, Phenyldichloramin $C_6H_5NCl_2 = C_6H_5 \cdot NCl_2$ (E I 287).

E I 287, Zeile 20 v. o. statt „2 Atome" lies „4 Atome".

N-Brom-acetanilid $C_8H_8ONBr = C_6H_5 \cdot NBr \cdot CO \cdot CH_3$ (H 563). *B.* Durch Einw. von Hypobromit-Lösung auf Acetanilid unter Durchleiten von Kohlendioxyd (FONTEIN, *R.* **47**, 655). — Geschwindigkeit der Umlagerung in 4-Brom-acetanilid in Wasser, verd. Alkohol und verd. Essigsäure bei 25° bei Abwesenheit oder Gegenwart von Bromwasserstoffsäure: F., *R.* **47**, 655. N-Brom-acetanilid bromiert 4-Amino-diphenyl in Chloroform zu 3-Brom-4-amino-diphenyl (KENYON, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 3053).

b) Kupplungsprodukte aus Anilin und Sulfoxylsäure H_2SO_2.

Die nachstehend abgehandelten Verbindungen $C_6H_5 \cdot NH \cdot SO \cdot R$ sind entsprechend dem diesem Handbuch zugrunde liegenden System durch stufenweise Anhydrosynthese aus Anilin, Sulfoxylsäure $HO \cdot S \cdot OH$ und der entsprechenden Oxy-Verbindung $R \cdot OH$ aufgebaut (vgl. a. die Vorbemerkung über die Anilide acyclischer und isocyclischer Sulfonsäuren, H 564).

Äthansulfinsäure-anilid $C_8H_{11}ONS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thionylanilin (S. 309) und Äthylmagnesiumbromid in Äther (SONN, SCHMIDT, *B.* **57**, 1356). — Hygroskopische Nadeln (aus Benzol). F: 72°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Essigester, unlöslich in Petroläther.

Benzolsulfinsäure-anilid $C_{12}H_{11}ONS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolsulfinsäurechlorid und 2 Mol Anilin in Äther oder Äther + Petroläther in der Kälte (v. BRAUN, KAISER, *B.* **56**, 552; GILMAN, MORRIS, *Am. Soc.* 48, 2402). Durch langsamen Zusatz einer äther. Lösung von Thionylanilin zu Phenylmagnesiumbromid-Lösung unter Kühlung (SONN, SCHMIDT, *B.* **57**, 1355; G., M., *Am. Soc.* 48, 2401). — Krystalle (aus Benzol, Äther oder wäßr. Alkohol). F: 112—113° (S., SCH.), 112—114° (v. B., K.), 116° (unkorr.) (G., M.). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Essigester, schwer in Ligroin (S., SCH.). — Gibt beim Erwärmen mit Wasser oder sehr verd. Schwefelsäure (G., M.) oder beim Aufbewahren mit wäßrig-alkoholischer Alkalilauge (v. B., K.) Anilin und Benzolsulfinsäure. Beim Aufbewahren mit feuchtem Äther erfolgt Hydrolyse und Oxydation unter Bildung von benzolsulfonsaurem Anilin (G., M.). Färbt sich beim Schmelzen mit Phosphorpentachlorid blau und zersetzt sich (v. B., K.).

p-Toluolsulfinsäure-anilid $C_{13}H_{13}ONS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

a) Inaktive Form. *B.* Aus p-Toluolsulfinsäure-chlorid und 2 Mol Anilin in Äther bei 0° (v. BRAUN, KAISER, *B.* **56**, 553). — F: 138°.

b) Linksdrehende Form. *B.* Bei der Umsetzung von p-Toluolsulfinsäure-chlorid mit 0,5 Mol l-Menthol oder l-Octanol-(2) und Pyridin in Petroläther und Behandlung der Reaktionsprodukte mit Anilin (PHILLIPS, *Soc.* **127**, 2582, 2583). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 134°. $[\alpha]_{546,1}^{25}$: —1,3° (Chloroform; c = 5). Fast unlöslich in Äther.

Benzylsulfinsäure-anilid $C_{13}H_{13}ONS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Thionylanilin und Benzylmagnesiumchlorid in Äther unter Kühlung (SONN, SCHMIDT, *B.* **57**, 1356; GILMAN, MORRIS, *Am. Soc.* 48, 2403). — Nadeln (aus Benzol). F: 144—145° (S., SCH.; G., M.). Leicht löslich in Essigester und Alkohol, sehr schwer in Äther, Ligroin und Wasser (S., SCH.). — Wird in feuchtem Äther ziemlich leicht hydrolysiert und oxydiert und geht in das Anilinsalz der Benzylsulfonsäure (?) (S. 75) über (G., M.).

c) Kupplungsprodukte aus Anilin und schwefliger Säure.

Vgl. die Vorbemerkung im Hauptwerk, S. 564. — Die wichtigeren Sulfonsäureanilide sind in folgender Übersicht zusammengestellt.

Methansulfonsäure-anilid $C_7H_9O_2NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot CH_3$ (H 564). F: 100,5° (MARVEL, HELFRICK, BELSLEY, *Am. Soc.* 51, 1273). Löslich in 10%iger Natronlauge.

Äthylensulfonsäure-anilid $C_8H_9O_2NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot CH{:}CH_2$ (H 565). Mechanismus der Bildung durch Einw. von Anilin auf Äthan-disulfonsäure-(1.2)-dichlorid (H 565): CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* 121, 123, 126. — F: 69° [1]).

Benzolsulfonsäure-anilid, Benzolsulfanilid $C_{12}H_{11}O_2NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$ (H 565; E I 287). Geschwindigkeit der Chlorierung zu Benzolsulfonsäure-[4-chlor-anilid] und Benzolsulfonsäure-[2-chlor-anilid] durch p-Toluolsulfonsäure-dichloramid und N.2.4-Trichlor-acetanilid in Gegenwart von Chlorwasserstoff in Eisessig bei 20°: ORTON, BRADFIELD, *Soc.* 1927, 989, 996.

2.5-Dichlor-benzol-sulfonsäure-(1)-anilid $C_{12}H_9O_2NCl_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_3Cl_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 160° (GEBAUER-FÜLNEGG, FIGDOR, *M.* 48, 630). Löslich in Alkohol und Aceton.

4-Chlor-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-anilid $C_{12}H_9O_4N_2ClS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_3Cl\cdot NO_2$. Nadeln (aus Benzin). F: 138° (RIESS, *M.* 50, 266). Leicht löslich in Äther, Benzol und Eisessig, schwer in Benzin.

4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-anilid $C_{13}H_{12}O_4N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3$ (H 566). Gibt mit Chlor in Tetrachloräthan bei 50° 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-[4-chlor-anilid] (SCHULOFF, POLLAK, RIESS, *B.* 62, 1853). Beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure bei 75° und nachfolgenden Verseifen erhält man 4-Nitro-anilin in ca. 30%iger Ausbeute (SCH., P., R., *B.* 62, 1855).

2-Chlor-toluol-sulfonsäure-(3)-anilid $C_{13}H_{12}O_2NClS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_3Cl\cdot CH_3$. F: 180° (I. G. Farbenind., D.R.P. 498049; *Frdl.* 16, 383).

6-Chlor-toluol-sulfonsäure-(3)-anilid $C_{13}H_{12}O_2NClS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_3Cl\cdot CH_3$ (H 567). F: 87° (I. G. Farbenind., D.R.P. 498049; *Frdl.* 16, 382).

2.6-Dichlor-toluol-sulfonsäure-(3)-anilid $C_{13}H_{11}O_2NCl_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CH_3$. F: 163° (I. G. Farbenind., D.R.P. 498049; *Frdl.* 16, 382).

p-Toluolsulfonsäure-anilid, p-Toluolsulfanilid $C_{13}H_{13}O_2NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (H 567; E I 287). F: 104° (BIRCH, NORRIS, *Soc.* 1926, 2549). Fast unlöslich in Wasser (BRADFIELD, WILLIAMS, *Soc.* 1929, 2544). Löslichkeit in Essigsäure von verschiedenem Wassergehalt zwischen 20° und 35°: BR., W. — Gibt mit Chlor in Tetrachloräthan bei 50° p-Toluolsulfonsäure-[2.4-dichlor-anilid] (SCHULOFF, POLLAK, RIESS, *B.* 62, 1852). Geschwindigkeit der Chlorierung bei Gegenwart von Chlorwasserstoff in 99%iger Essigsäure bei 20°: BRADFIELD, JONES, *Soc.* 1928, 3080. Gibt bei vorsichtigem Erwärmen mit feuchtem Kaliumhydroxyd Anilin, p-Kresol und etwas 4-Oxy-benzoesäure (HOLMES, INGOLD, *Soc.* 1926, 1309). Liefert beim Kochen mit β-Chlor-propionsäure in verd. Natronlauge β-[p-Toluolsulfonylanilino]-propionsäure und geringe Mengen einer Verbindung $C_{32}H_{36}O_9N_2S_2$(?) (s. u.) (CLEMO, PERKIN, *Soc.* 125, 1614). Gibt beim Erhitzen mit 1 Mol Anhydropyridinschwefelsäure auf 180—190° N-p-Toluolsulfonyl-sulfanilsäure (BATTEGAY, SCHNEIDER, *Bl.* [4] 41, 1493).

Verwendung als Weichmacher: H. GNAMM, Die Lösungsmittel und Weichmachungsmittel, 5. Aufl. [Stuttgart 1946], S. 406; TH. H. DURRANS, Solvents, 6. Aufl. [London 1950], S. 208. — Bestimmung durch Titration der Lösung in 0,1 n-Natronlauge mit Salzsäure bis zur beginnenden Fällung: HELLER, FLEISCHHANS, *J. pr.* [2] 123, 147.

Verbindung $C_{32}H_{36}O_9N_2S_2$(?). Das Mol.-Gew. ist in Campher nach RAST bestimmt. — B. s. o.; entsteht in größeren Mengen bei langsamem Zusatz einer mit Soda neutralisierten Lösung von β-Chlor-propionsäure zu einer Lösung von p-Toluolsulfonsäure-anilid in verd. Natronlauge (CLEMO, PERKIN, *Soc.* 125, 1615). — Prismen (aus Methanol). F: 213°. Unlöslich in Benzol. — Gibt beim Aufbewahren oder Erwärmen mit verd. Natronlauge β-[p-Toluolsulfonylanilino]-propionsäure, beim Behandeln mit methylalkoholischer Salzsäure den entsprechenden Methylester. β-[p-Toluolsulfonylanilino]-propionsäure bildet sich auch beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid, während beim Kochen mit Phosphorpentoxyd in Xylol 1-p-Toluolsulfonyl-4-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin erhalten wird.

2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-anilid $C_{13}H_{12}O_4N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3$ (H 567). Gibt beim Behandeln mit Chlor in Tetrachloräthan bei 50° und nachfolgenden Verseifen ca. 45% der berechneten Menge 4-Chlor-anilin (SCHULOFF, POLLAK, RIESS, *B.* 62, 1852). Wird durch Salpeterschwefelsäure bei 70° nur wenig verändert (SCH., P., R., *B.* 62, 1855).

---

1) Nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] gibt RIESS (*B.* 64, 1896) für ein aus 2-Brom-äthan-sulfochlorid-(1) und Anilin erhaltenes Präparat den Schmelzpunkt 53° an und zieht für dieses Präparat auch die Konstitution $C_6H_5\cdot N{<}{CH_2 \atop SO_2}{>}CH_2$ in Betracht.

Toluol-ω-sulfonsäure-anilid, Benzylsulfonsäure-anilid $C_{13}H_{13}O_2NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (H 567). F: 102° (CURTIUS, HAAS, *J. pr.* [2] **102**, 106, 107), 101° (CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* **123**, 2514). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Äther und in heißem Wasser (CU., H.). — Wird bei 20-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 110° in Anilin, Toluol, Schwefeldioxyd und wenig Schwefelsäure gespalten (CU., H., *J. pr.* [2] **102**, 107); bei 5-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure oder 48%iger Bromwasserstoffsäure auf 130—140° erfolgt keine Veränderung (MARVEL, GILLESPIE, *Am. Soc.* **48**, 2944).

4-Chlor-benzylsulfonsäure-anilid $C_{13}H_{12}O_2NClS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4Cl$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 235° (Zers.) (CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* **123**, 2514, 2515).

4-Nitro-benzylsulfonsäure-anilid $C_{13}H_{12}O_4N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Nadeln. Zersetzt sich bei 220° (CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* **123**, 2515).

1-Phenyl-äthan-sulfonsäure-(2)-anilid $C_{14}H_{15}O_2NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 77° (EVANS, MABBOTT, TURNER, *Soc.* **1927**, 1162).

p-Cymol-sulfonsäure-(2)-anilid $C_{16}H_{19}O_2NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 130—131° (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 489845; *C.* **1930** I, 1973; *Frdl.* **16**, 2525), 127—128° (JOHNSTON, MERRITT, KREMERS, *J. am. pharm. Assoc.* **12**, 224; *C.* **1923** III, 1370). Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln; löslich in Alkalilaugen unter Salzbildung (Chem. Fabr. v. HEYDEN).

1-[β.β-Dimethyl-propyl]-benzol-sulfonsäure-(4)-anilid, 1-Neopentyl-benzol-sulfonsäure-(4)-anilid $C_{17}H_{21}O_2NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_3$. Tafeln (aus Alkohol oder Methanol). Monoklin prismatisch (ZENZÉN, *Ark. Kemi* **8**, Nr. 34, S. 2; *C.* **1924** I, 904). F: 137° (korr.) (BYGDÉN, *J. pr.* [2] **100**, 15). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

Hydrinden-sulfonsäure-(5)-anilid $C_{15}H_{15}O_2NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_3{<}{}^{CH_2}_{CH_2}{>}CH_2$. Nadeln (aus Alkohol oder verd. Essigsäure). F: 129° (BORSCHE, POMMER, *B.* **54**, 105).

1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(5)-anilid, Tetralin-sulfonsäure-(5)-anilid $C_{16}H_{17}O_2NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{10}H_{11}$ (H 568). F: 148—149° (SCHROETER, *A.* **426**, 116; Tetralin-Ges., D.R.P. 336615; *C.* **1921** IV, 125; *Frdl.* **13**, 323).

1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(6)-anilid, Tetralin-sulfonsäure-(6)-anilid $C_{16}H_{17}O_2NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{10}H_{11}$. Krystalle (aus Alkohol). F: 155—156° (SCHROETER, *A.* **426**, 113).

3.4.5.11-Tetrahydro-acenaphthen-sulfonsäure-(7)-anilid, Tetraphthen-4-sulfonsäure-anilid $C_{18}H_{19}O_2NS$, s. nebenstehende Formel. F: 170° (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **55**, 1685).

H_2C — CH_2 — CH — CH_2 — CH_2 — CH_2; $C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot$

1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-phenanthren-sulfonsäure-(9)-anilid, Oktanthren-sulfonsäure-(9)-anilid $C_{20}H_{23}O_2NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{14}H_{17}$. F: 188—189° (SCHROETER, *B.* **57**, 2030).

Naphthalin-sulfonsäure-(1)-anilid, α-Naphthalinsulfanilid $C_{16}H_{13}O_2NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$ (vgl. H 568). Tafeln oder Nadeln. F: 157° (ZINCKE, GREUNE, *A.* **427**, 239 Anm.). — Liefert bei der Einw. von alkal. Permanganat-Lösung bei 50—70° das saure Kaliumsalz des Phthalsäuresulfinids (Syst. Nr. 4330).

4-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1)-anilid $C_{16}H_{12}O_2NClS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{10}H_6Cl$. Prismen (aus Alkohol oder Nitrobenzol). F: 145—146° (FERRERO, BOLLIGER, *Helv.* **11**, 1147).

5-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1)-anilid $C_{16}H_{12}O_2NClS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{10}H_6Cl$. Nadeln. F: 138° (FERRERO, BOLLIGER, *Helv.* **11**, 1147).

Naphthalin-sulfonsäure-(2)-anilid, β-Naphthalinsulfanilid $C_{16}H_{13}O_2NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$ (H 569). Gibt mit Chlor in Tetrachloräthan bei 50° Naphthalin-sulfonsäure-(2)-[4-chlor-anilid] (SCHULOFF, POLLAK, RIESS, *B.* **62**, 1853).

1-Methyl-naphthalin-sulfonsäure-(4)-anilid $C_{17}H_{15}O_2NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{10}H_6\cdot CH_3$. Blättchen (aus verd. Essigsäure). F: 158° (ELBS, CHRIST, *J. pr.* [2] **106**, 21).

Propan-disulfonsäure-(1.3)-dianilid $C_{15}H_{18}O_4N_2S_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot [CH_2]_3\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5$ und analoge Verbindungen s. S. 301—303.

1-Oxy-benzol-sulfonsäure-(4)-anilid, Phenol-sulfonsäure-(4)-anilid $C_{12}H_{11}O_3NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot OH$ (E I 288). *B.* Das Anilinsalz entsteht beim Erwärmen von Phenol-sulfonsäure-(4)-fluorid mit Anilin auf dem Wasserbad (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 59). — Anilinsalz $C_6H_7N + C_{12}H_{11}O_3NS$. Nadeln (aus Wasser). F: 112—113°.

Phenol-disulfonsäure-(2.4)-dianilid $C_{18}H_{16}O_5N_2S_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2)_2C_6H_3\cdot OH$ und analoge Verbindungen s. S. 302—303.

3-Methoxy-toluol-sulfonsäure-(2)-anilid, m-Kresolmethyläther-sulfonsäure-(2)-anilid, $C_{14}H_{15}O_3NS$, Formel I. Prismen (aus Alkohol). F: 131—132° (HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* **123**, 2994).

3-Methoxy-toluol-sulfonsäure-(4)-anilid, m-Kresolmethyläther-sulfonsäure-(6)-anilid $C_{14}H_{15}O_3NS$, Formel II. Nadeln (aus Alkohol). F: 142° (HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* **123**, 2989).

I. CH_3; $\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5$; $\cdot O\cdot CH_3$ II. CH_3; $\cdot O\cdot CH_3$; $SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5$ III. CH_3; $C_6H_5\cdot NH\cdot O_2S\cdot$; $\cdot O\cdot CH_3$

3-Methoxy-toluol-sulfonsäure-(6)-anilid, m-Kresolmethyläther-sulfonsäure-(4)-anilid $C_{14}H_{15}O_3NS$, Formel III. Prismen (aus Alkohol). F: 104° (HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* **123**, 2988).

3-Carbäthoxyoxy-toluol-sulfonsäure-(6)-anilid, Carbäthoxy-m-kresol-sulfonsäure-(4)-anilid $C_{16}H_{17}O_5NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 149° (GEBAUER-FÜLNEGG, SCHLESINGER, *B.* **61**, 782).

5-Nitro-4-oxy-toluol-sulfonsäure-(3)-anilid, 6-Nitro-p-kresol-sulfonsäure-(2)-anilid $C_{13}H_{12}O_5N_2S$, Formel IV. Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 217° (ANSCHÜTZ, CÜRTEN, *A.* **457**, 261).

5-Nitro-4-acetoxy-toluol-sulfonsäure-(3)-anilid $C_{15}H_{14}O_6N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_2(CH_3)(NO_2)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Hellgelbe Krystalle (aus Benzol). F: 141,5° (ANSCHÜTZ, CÜRTEN, *A.* **457**, 263). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Äther.

IV. CH_3; $O_2N\cdot$; $\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5$; OH V. $-CH_2-$, $-SO_2-$ $>N\cdot C_6H_5$; Cl

3-Chlor-benzylalkohol-sulfonsäure-(2)-anilid $C_{13}H_{12}O_3NClS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_3Cl\cdot CH_2\cdot OH$. Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 94° (REISSERT, CRÄMER, *B.* **61**, 2564). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther und Wasser. — Löst sich in Natronlauge unter Umwandlung in 2-Phenyl-7-chlor-α.β-benzisothiazolin-1-dioxyd (Formel V; Syst. Nr. 4194).

1-Carbäthoxyoxy-naphthalin-sulfonsäure-(3)-anilid, Carbäthoxy-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)-anilid $C_{19}H_{17}O_5NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem entsprechenden Chlorid (E II 11, 154) und Anilin in siedendem Äther (JUSA, GRÜN, *M.* **64** [1934], 268, 276; vgl. dagegen GEBAUER-FÜLNEGG, *M.* **53/54**, 107). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 119° (J., GR.).

Naphthol-(1)-sulfonsäure-(5)-anilid $C_{16}H_{13}O_3NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Durch Umsetzung von 1-Acetoxy-naphthalin-sulfonsäure-(5)-chlorid mit Anilin in Benzol und nachfolgende Hydrolyse (HELLER, *J. pr.* [2] **121**, 197). Beim Kochen von 1-Carbäthoxyoxy-naphthalin-sulfonsäure-(5)-anilid (E I 289) mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (GEBAUER-FÜLNEGG, GLÜCKMANN, *M.* **53/54**, 107). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 201° (G.-F., GL.), 200° (H.).

Naphthol-(1)-sulfonsäure-(6)-anilid $C_{16}H_{13}O_3NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 1-Carbäthoxyoxy-naphthalin-sulfonsäure-(6)-anilid mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (GEBAUER-FÜLNEGG, GLÜCKMANN, *M.* **53/54**, 108). — Krystalle. F: 181° (unter Verkohlung).

1-Carbäthoxyoxy-naphthalin-sulfonsäure-(6)-anilid, Carbäthoxy-naphthol-(1)-sulfonsäure-(6)-anilid $C_{19}H_{17}O_5NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen des entsprechenden Chlorids (E II 11, 156) mit Anilin in Äther (GEBAUER-FÜLNEGG, GLÜCKMANN, *M.* **53/54**, 107). — Krystalle (aus Benzol). F: 140°.

Naphthol-(1)-sulfonsäure-(7)-anilid $C_{16}H_{13}O_3NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von Carbäthoxy-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7)-chlorid mit Anilin in Äther und Verseifen des Reaktionsprodukts mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (GEBAUER-FÜLNEGG, GLÜCKMANN, *M.* **53/54**, 108). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 155°.

Naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.4)-dianilid $C_{22}H_{18}O_5N_2S_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2)_2C_{10}H_5\cdot OH$ und analoge Verbindungen s. S. 303.

Naphthol-(2)-sulfonsäure-(5)-anilid $C_{16}H_{13}O_3NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Beim Verseifen von Carbäthoxy-naphthol-(2)-sulfonsäure-(5)-anilid mit alkoh. Alkalilauge (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, BLUMENSTOCK-HALWARD, *M.* **53/54**, 87). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 186°.

2-Carbäthoxyoxy-naphthalin-sulfonsäure-(5)-anilid, Carbäthoxy-naphthol-(2)-sulfonsäure-(5)-anilid $C_{19}H_{17}O_5NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem entsprechenden Chlorid (E II **11**, 162) und Anilin in Äther (Pollak, Gebauer-Fülnegg, Blumenstock-Halward, *M.* **53/54**, 86). — Krystalle (aus Alkohol). F: 188°.

Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6)-anilid $C_{16}H_{13}O_3NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ (E I 289). *B.* Durch Kochen von 2-Acetoxy-naphthalin-sulfonsäure-(6)-anilid mit alkoh. Kalilauge (Pollak, Blumenstock-Halward, *M.* **49**, 211; vgl. Heller, *J. pr.* [2] **121**, 196). — Gibt in nicht zu verdünnter alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung (P., Bl.-H.).

2-Acetoxy-naphthalin-sulfonsäure-(6)-anilid $C_{18}H_{15}O_4NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus dem entsprechenden Chlorid (E II **11**, 163) und Anilin in Äther (Pollak, Blumenstock-Halward, *M.* **49**, 210). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 95°.

Naphthol-(2)-sulfonsäure-(8)-anilid $C_{16}H_{13}O_3NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Durch Umsetzung von 2-Acetoxy- oder 2-Carbäthoxyoxy-naphthalin-sulfonsäure-(8)-chlorid mit Anilin in Äther und nachfolgende Verseifung mit alkoh. Alkali (Pollak, Blumenstock-Halward, *M.* **49**, 211, 212). — Blättchen. F: 195° (P., Bl.-H.; Gebauer-Fülnegg, Schlesinger, *B.* **61**, 784). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton (P., Bl.-H.). Die alkoh. Lösung zeigt grüne Fluorescenz und gibt mit Eisenchlorid eine braungrüne Färbung (P., Bl.-H.).

Naphthol-(2)-disulfonsäure-(1.5)-dianilid $C_{22}H_{18}O_5N_2S_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2)_2C_{10}H_5 \cdot OH$ und analoge Verbindungen s. S. 303—304.

[d-Campher]-sulfonsäure-(3)-anilid, [d-Campher]-α-sulfonsäure-anilid $C_{16}H_{21}O_3NS$, Formel I. *B.* Aus [d-Campher]-α-sulfochlorid (E II **11**, 179) und Anilin in siedendem Benzol (Frèrejacque, *C. r.* **187**, 895; *A. ch.* [10] **14** [1930], 200). — Blättchen (aus wäßr. Alkohol). F: 124°. $[\alpha]_D$: —35,4°; $[\alpha]_{578,0}$: —37,6°; $[\alpha]_{546,1}$: —42,3° (Alkohol; c = 2); $[\alpha]_D$: —119°; $[\alpha]_{578,0}$: —124°; $[\alpha]_{546,1}$: —143° (Chloroform; c = 1,5); $[\alpha]_{578,0}$: —197°; $[\alpha]_{546,1}$: —228° (Benzol; c = 0,3); $[\alpha]_{578,0}$: +164°; $[\alpha]_{546,1}$: +195° (0,1 n-alkoh. Kalilauge; c = 1,5) (Fr., *A. ch.* [10] **14**, 200, 203). Unlöslich in Petroläther und Wasser. Löslich in verd. Kalilauge. — $NaC_{16}H_{20}O_3NS$. Nadeln (aus Alkohol).

[d-Campher]-sulfonsäure-(1¹)-anilid, [d-Campher]-β-sulfonsäure-anilid $C_{16}H_{21}O_3NS$, Formel II (H 570). Zur Konstitution vgl. Loudon, *Soc.* **1933**, 823; vgl. a. Lipp, Lausberg, *A.* **436**, 274. — F: 121°; $[\alpha]_{546,1}$: +88,0° (Chloroform; c = 1) (Frèrejacque, *A. ch.* [10] **14** [1930], 207).

I. $H_2C—C(CH_3)—CO$ / $C(CH_3)_2$ / $H_2C—CH——CH \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$

II. $CH_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ / $H_2C—C——CO$ / $C(CH_3)_2$ / $H_2C—CH——CH_2$

III. O / $SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ / $\cdot CH_3$ / O

Acetophenon-disulfonsäure-dianilide $C_{20}H_{18}O_5N_2S_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$ s. S. 305.

Benzochinon-(1.4)-disulfonsäure-(2.6)-dianilid $C_{18}H_{14}O_6N_2S_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2)_2C_6H_2O_2$ s. S. 305.

Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5)-dianilid $C_{26}H_{18}O_6N_2S_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2)_2C_{14}H_6O_2$ und analoge Verbindungen s. S. 305.

2-Methyl-anthrachinon-sulfonsäure-(1)-anilid $C_{21}H_{15}O_4NS$, Formel III. *B.* Aus 2-Methyl-anthrachinon-sulfonsäure-(1)-chlorid und Anilin in siedendem Chlorbenzol (Locher, Fierz, *Helv.* **10**, 655). — Gelbe Nadeln (aus Chlorbenzol). F: 132—133°. Leicht löslich in heißem Toluol und Chlorbenzol, schwer in Äther und Alkohol.

Propan-disulfonsäure-(1.3)-dianilid $C_{15}H_{18}O_4N_2S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 572). Liefert mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung ein bei 151° schmelzendes Methylderivat (Clutterbuck, Cohen, *Soc.* **121**, 127).

Pentan-disulfonsäure-(1.5)-dianilid $C_{17}H_{22}O_4N_2S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. Blättchen (aus Alkohol). F: 121° (Clutterbuck, Cohen, *Soc.* **121**, 127). — Liefert mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung ein bei 100° schmelzendes Methylderivat.

2.5-Dichlor-benzol-disulfonsäure-(1.3)-dianilid $C_{18}H_{14}O_4N_2Cl_2S_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2)_2C_6H_2Cl_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 215—217° (Zers.) (Gebauer-Fülnegg, Figdor, *M.* **48**, 634). Löslich in Alkohol und Aceton.

4.6-Dichlor-benzol-disulfonsäure-(1.3)-dianilid $C_{18}H_{14}O_4N_2Cl_2S_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2)_2C_6H_2Cl_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 235° (Pollak, Gebauer-Fülnegg, Blumenstock, *M.* **46**, 510). Leicht löslich in Aceton und Alkohol, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Kalilauge.

4.5.6-Trichlor-benzol-disulfonsäure-(1.3)-dianilid $C_{18}H_{13}O_4N_2Cl_3S_2$ = $(C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2)_2C_6HCl_3$. Nicht ganz rein erhalten. Schmilzt nach wiederholtem Lösen in verd. Kalilauge und Fällen mit verd. Säuren bei 100—110° (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, BLUMENSTOCK, *M.* **46**, 513).

2.5-Dichlor-benzol-disulfonsäure-(1.4)-dianilid $C_{18}H_{14}O_4N_2Cl_2S_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2)_2C_6H_2Cl_2$. *B.* Aus 2.5-Dichlor-benzol-disulfonsäure-(1.4)-dichlorid und Anilin in Äther (GEBAUER-FÜLNEGG, FIODOR, *M.* **48**, 636). — Ist nicht näher beschrieben.

2-Chlor-toluol-disulfonsäure-(3.5)-dianilid $C_{19}H_{17}O_4N_2ClS_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2)_2C_6H_2Cl \cdot CH_3$ (H 573). F: 188° (I. G. Farbenind., D.R.P. 498049; *Frdl.* **16**, 382), 183° (RIESS, BERNDT, HITSCHMANN, *M.* **50**, 331).

2.6-Dichlor-toluol-disulfonsäure-(3.5)-dianilid $C_{19}H_{16}O_4N_2Cl_2S_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2)_2C_6HCl_2 \cdot CH_3$. F: 265° (I. G. Farbenind., D.R.P. 498049; *Frdl.* **16**, 382).

Naphthalin-disulfonsäure-(1.5)-dianilid $C_{22}H_{18}O_4N_2S_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2)_2C_{10}H_6$. Krystalle. F: 248—249° (FIERZ-DAVID, HASLER, *Helv.* **6**, 1139).

Diphenyl-disulfonsäure-(2.2')-dianilid $C_{24}H_{20}O_4N_2S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ (vgl. H 573). F: 186° (BARBER, SMILES, *Soc.* **1928**, 1145).

Diphenyl-disulfonsäure-(4.4')-dianilid $C_{24}H_{20}O_4N_2S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. F: 234° (POLLAK, RIESS, *M.* **53/54**, 99).

Phenol-sulfonsäure-(4)-anilid $C_{12}H_{11}O_3NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ und analoge Verbindungen s. S. 299—300.

Phenol-disulfonsäure-(2.4)-dianilid $C_{18}H_{16}O_5N_2S_2$, Formel I. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 205° (RIESS, BERNDT, HITSCHMANN, *M.* **50**, 329, 330), 203—204° (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 64). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, Benzin, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, unlöslich in Wasser (R., B., H.). — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine rubinrote Färbung (ST.).

Anisol-disulfonsäure-(2.4)-dianilid $C_{19}H_{18}O_5N_2S_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_3$. Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 209° (GEBAUER-FÜLNEGG, v. MEISSNER, *M.* **50**, 57).

1-Methylmercapto-benzol-disulfonsäure-(2.4)-dianilid, Thioanisol-disulfonsäure-(2.4)-dianilid $C_{19}H_{18}O_4N_2S_3 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CH_3$. Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 202° bis 204° (GEBAUER-FÜLNEGG, v. MEISSNER, *M.* **50**, 58).

I. (OH; $SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$; $SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$) II. (OH; $C_6H_5 \cdot NH \cdot O_2S$; $SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$; $SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$) III. ($CH_3$; OH; $C_6H_5 \cdot NH \cdot O_2S$; $SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$)

Phenol-trisulfonsäure-(2.4.6)-trianilid $C_{24}H_{21}O_7N_3S_3$, Formel II. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 247° (RIESS, BERNDT, HITSCHMANN, *M.* **50**, 330). Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Benzol, Äther und Chloroform.

2-Oxy-toluol-disulfonsäure-(3.5)-dianilid, o-Kresol-disulfonsäure-(4.6)-dianilid $C_{19}H_{18}O_5N_2S_2$, Formel III. Krystalle (aus Eisessig). F: 154° (RIESS, BERNDT, HITSCHMANN, *M.* **50**, 330). Löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in anderen organischen Lösungsmitteln.

3-Oxy-toluol-disulfonsäure-(4.6)-dianilid, m-Kresol-disulfonsäure-(4.6)-dianilid $C_{19}H_{18}O_5N_2S_2$, Formel IV. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 185° (RIESS, BERNDT, HITSCHMANN, *M.* **50**, 331). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Chloroform und Äther.

2-Nitro-3-oxy-toluol-disulfonsäure-(4.6)-dianilid, 2-Nitro-m-kresol-disulfonsäure-(4.6)-dianilid $C_{19}H_{17}O_7N_3S_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2)_2C_6H(NO_2)(OH) \cdot CH_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 212—215° (Zers.) (RIESS, PILPEL, *M.* **50**, 337).

IV. (CH_3; $C_6H_5 \cdot NH \cdot O_2S$; OH; $SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$) V. ($CH_3$; $C_6H_5 \cdot NH \cdot O_2S$; $SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$; OH; $SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$) VI. ($CH_3$; $C_6H_5 \cdot NH \cdot O_2S$; $SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$; OH)

3-Oxy-toluol-trisulfonsäure-(2.4.6)-trianilid, m-Kresol-trisulfonsäure-(2.4.6)-trianilid $C_{25}H_{23}O_7N_3S_3$, Formel V. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 235° (RIESS, BERNDT, HITSCHMANN, *M.* **50**, 332). Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Benzol und Äther.

4-Oxy-toluol-disulfonsäure-(3.5)-dianilid, p-Kresol-disulfonsäure-(2.6)-dianilid $C_{19}H_{18}O_5N_2S_2$, Formel VI. Nadeln (aus Methanol oder Benzol); F: 231° (ANSCHÜTZ, CÜRTEN, *A.* **457**, 266). Krystalle (aus Eisessig); F: 129° (RIESS, BERNDT, HITSCHMANN, *M.* **50**, 333; R., PILPEL, *M.* **50**, 339).

4-Acetoxy-toluol-disulfonsäure-(3.5)-dianilid, Acetyl-p-kresol-disulfonsäure-(2.6)-dianilid $C_{21}H_{20}O_6N_2S_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2)_2C_6H_2(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von p-Kresol-disulfonsäure-(2.6)-dianilid mit Acetanhydrid (RIESS, PILPEL, *M.* **50**, 339). — Schmilzt bei 105—110°.

Naphthol-(1)-sulfonsäure-(5)-anilid $C_{16}H_{13}O_3NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{10}H_6\cdot OH$ und analoge Verbindungen s. S. 300.

Naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.4)-dianilid $C_{22}H_{18}O_5N_2S_2$, Formel VII. Nadeln. F: 228° (Zers.) (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, BLUMENSTOCK-HALWARD, *M.* **49**, 193).

x-Chlor-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.x)-dianilid $C_{22}H_{17}O_5N_2ClS_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2)_2C_{10}H_4Cl\cdot OH$. *B.* Bei wochenlanger Einw. von überschüssiger Chlorsulfonsäure auf das Kaliumsalz der Naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) und Behandlung der entstandenen Krystalle mit Anilin (GEBAUER-FÜLNEGG, GLÜCKMANN, *M.* **53/54**, 110). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 250° (unter Verkohlung).

Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(2.4.7)-trianilid $C_{28}H_{23}O_7N_3S_3$, Formel VIII. *B.* Bei tropfenweiser Zugabe von Anilin zu einer Lösung von Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(2.4.7)-trichlorid in siedendem Äther (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, BLUMENSTOCK-HALWARD, *M.* **49**, 195). — F: 240° (Zers.).

OH; $\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5$; $SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5$ — VII.
OH; $C_6H_5\cdot NH\cdot O_2S\cdot$; $\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5$; $SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5$ — VIII.
$C_6H_5\cdot NH\cdot O_2S$; OH; $C_6H_5\cdot NH\cdot O_2S\cdot$; $SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5$ — IX.

Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(2.5.7 oder 3.5.7)-trianilid $C_{28}H_{23}O_7N_3S_3 = (C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2)_3C_{10}H_4\cdot OH$. Krystalle (aus Benzol). F: 227° (unter Verkohlung) (GEBAUER-FÜLNEGG, GLÜCKMANN, *M.* **53/54**, 109). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich schwer in Benzol. — Kuppelt mit Diazoverbindungen.

Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(2.6.8 oder 3.6.8)-trianilid $C_{28}H_{23}O_7N_3S_3 = (C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2)_3C_{10}H_4\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. GEBAUER-FÜLNEGG, HAEMMERLE, *Am. Soc.* **53** [1931], 2650. — Krystalle (aus Benzol). F: 203° (unter Verkohlung) (G.-F., GLÜCKMANN, *M.* **53/54**, 110). — Kuppelt mit Diazoverbindungen.

Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(4.6.8)-trianilid $C_{28}H_{23}O_7N_3S_3$, Formel IX. Zur Konstitution vgl. GEBAUER-FÜLNEGG, HAEMMERLE, *Am. Soc.* **53** [1931], 2650. — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 240° (unter Verkohlung) (G.-F., GLÜCKMANN, *M.* **53/54**, 110). — Kuppelt mit Diazoverbindungen.

Naphthol-(2)-sulfonsäure-(5)-anilid $C_{16}H_{13}O_3NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{10}H_6\cdot OH$ und analoge Verbindungen s. S. 300—301.

Naphthol-(2)-disulfonsäure-(1.5)-dianilid $C_{22}H_{18}O_5N_2S_2$, Formel X. F: 231° (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, BLUMENSTOCK-HALWARD, *M.* **49**, 199; **53/54**, 85).

Naphthol-(2)-disulfonsäure-(1.6)-chlorid-anilid $C_{16}H_{12}O_5NClS_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot SO_2Cl$. *B.* In geringer Menge aus Naphthol-(2)-disulfonsäure-(1.6)-dichlorid (E II **11**, 164) und Anilin in Äther bei Raumtemperatur (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 77; vgl. POLLAK, BLUMENSTOCK-HALWARD, *M.* **49**, 204). — Krystalle (aus Äther + Benzin). F: 138—139°.

$SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5$; $\cdot OH$; $SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5$ — X.
$SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5$; $\cdot OH$; $C_6H_5\cdot NH\cdot O_2S\cdot$ — XI.
$SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5$; $C_6H_5\cdot NH\cdot O_2S\cdot$; $\cdot OH$ — XII.

Naphthol-(2)-disulfonsäure-(1.6)-dianilid $C_{22}H_{18}O_5N_2S_2$. Formel XI. *B.* Aus Naphthol-(2)-disulfonsäure-(1.6)-dichlorid und 4 Mol Anilin in siedendem Äther (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, BLUMENSTOCK-HALWARD, *M.* **49**, 199). — Nadeln (aus Eisessig). F: 191°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Äther, Aceton und Chloroform, schwerer in hochsiedendem Benzin und Benzol.

Naphthol-(2)-disulfonsäure-(1.7)-dianilid $C_{22}H_{18}O_5N_2S_2$, Formel XII auf S. 303. Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 233° (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, BLUMENSTOCK-HALWARD, *M.* **53/54**, 87). — Reagiert mit Diazoverbindungen nur sehr schwach.

Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6)-dianilid $C_{22}H_{18}O_5N_2S_2$, Formel I. *B.* Durch Umsetzung von Carbäthoxy-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6)-dichlorid (E II **11**, 165) mit Anilin in siedendem Äther und nachfolgende Verseifung mit alkoh. Alkalilauge (POLLAK, BLUMENSTOCK-HALWARD, *M.* **49**, 209). — F: 202°.

I. $C_6H_5\cdot NH\cdot O_2S\cdot$[Naphthalin]$\cdot OH$, $\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5$

II. $C_6H_5\cdot NH\cdot O_2S\cdot$[Naphthalin]$\cdot OH$, $C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2$

Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8)-dianilid $C_{22}H_{18}O_5N_2S_2$, Formel II. Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 195—196° (POLLAK, BLUMENSTOCK-HALWARD, *M.* **49**, 208).

Carbäthoxy-naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8)-dianilid $C_{25}H_{22}O_7N_2S_2$ = $(C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2)_2C_{10}H_5\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Benzol). F: 178° (POLLAK, BLUMENSTOCK-HALWARD, *M.* **49**, 208).

Naphthol-(2)-disulfonsäure-(4.x)-dianilid $C_{22}H_{18}O_5N_2S_2$ = $(C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2)_2C_{10}H_5\cdot OH$. *B.* Beim Aufbewahren von Naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) mit 10 Tln. Chlorsulfonsäure und folgenden Behandeln mit Anilin (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, BLUMENSTOCK-HALWARD, *M.* **53/54**, 89). — Krystalle (aus Alkohol + Benzol). F: 209°. — Kuppelt mit Diazoverbindungen.

Naphthol-(2)-trisulfonsäure-(3.6.8)-trianilid $C_{28}H_{23}O_7N_3S_3$, Formel III. Krystalle (aus Essigsäure). F: 152—155° (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, BLUMENSTOCK-HALWARD, *M.* **49**, 201; BL.-H., JUSA, *M.* **50**, 130). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, sehr schwer in Benzin, Benzol und Chloroform. — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine starke Braunfärbung (BL.-H., J.).

Neutrales Sulfat des Brenzcatechin-disulfonsäure-(3.5)-dianilids $C_{18}H_{14}O_8N_2S_3$, Formel IV. *B.* Bei langsamer Zugabe von 6 Mol Anilin zu einer Lösung des entsprechenden Dichlorids (E II **11**, 169) in Aceton (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, *M.* **47**, 114). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). Schmilzt gegen 304° (Zers.).

III. $C_6H_5\cdot NH\cdot O_2S\cdot$[Naphthalin]$\cdot OH$, $\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5$, $SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5$

IV. $C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot$[Benzol]$<^{O}_{O}>SO_2$, $SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5$

V. $C_6H_5\cdot NH\cdot O_2S\cdot$[Benzol]$\cdot OH$, OH, $SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5$

Resorcin-disulfonsäure-(4.6)-dianilid $C_{18}H_{16}O_6N_2S_2$, Formel V. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 262° (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, BLUMENSTOCK, *M.* **46**, 507). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, etwas schwerer in Äther, schwer in Wasser. Löslich in Kalilauge, durch Säuren unverändert fällbar. — Gibt mit 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) 2-[4-Nitro-benzol-azo]-resorcin-disulfonsäure-(4.6)-dianilid (Syst. Nr. 2161). — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine braune Färbung.

Resorcin-trisulfonsäure-(2.4.6)-trianilid $C_{24}H_{21}O_8N_3S_3$, Formel VI. F: 243° (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, BLUMENSTOCK, *M.* **46**, 511). Leicht löslich in Aceton, schwer in verd. Alkohol. — Gibt mit Eisenchlorid eine tief rotbraune Färbung.

VI. $C_6H_5\cdot NH\cdot O_2S\cdot$[Benzol]$\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5$, OH, $\cdot OH$, $SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5$

VII. $C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot$[Benzol]$\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5$, OH, OH

Hydrochinon-disulfonsäure-(2.6)-dianilid $C_{18}H_{16}O_6N_2S_2$, Formel VII. Die Konstitution ist nicht eindeutig bewiesen. — *B.* Neben Benzochinon-(1.4)-disulfonsäure-(2.6)-dianilid beim Erwärmen von Hydrochinon-disulfonsäure-(2.6)-dichlorid mit überschüssigem Anilin in Äther (LITVAY, RIESS, LANDAU, *B.* **62**, 1867). Beim Kochen von Benzochinon-(1.4)-disulfonsäure-(2.6)-dianilid mit $Na_2S_2O_4$ in Benzol + Benzin (LI., R., LA., *B.* **62**, 1868). — Krystalle. F: 170° bis 171°. — Oxydiert sich beim Umkrystallisieren aus verd. Essigsäure unter Luftzutritt zu Benzochinon-(1.4)-disulfonsäure-(2.6)-dianilid.

Phloroglucin-disulfonsäure-dianilid $C_{18}H_{16}O_7N_2S_2$, Formel VIII. Aus Aceton durch Wasser gefällt. Zersetzt sich von 295° an (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, *M.* **47**, 551). Schwer löslich in Wasser. — Ist gegen Säuren relativ beständig.

Camphersulfonsäure-anilide $C_{16}H_{21}O_3NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{10}H_{15}O$ s. S. 301.

Acetophenon-disulfonsäure-(2.4 oder 3.4)-dianilid $C_{20}H_{18}O_5N_2S_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_3$. Gelbliche Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 235° (Zers.) (RIESS, FRANKFURTER, *M.* **50**, 74).

Acetophenon-disulfonsäure-(3.5)-dianilid $C_{20}H_{18}O_5N_2S_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_3$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 195—196° (Zers.) (RIESS, FRANKFURTER, *M.* **50**, 71). Unlöslich in Wasser.

VIII. $C_6H_5\cdot NH\cdot O_2S$ / OH / $SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5$ / HO / OH

IX. $C_6H_5\cdot NH\cdot O_2S$ / O / $SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5$ / O

Benzochinon-(1.4)-disulfonsäure-(2.6)-dianilid $C_{18}H_{14}O_6N_2S_2$, Formel IX. Die Konstitution ist nicht sicher bewiesen. — *B.* s. S. 304 im Artikel Hydrochinon-disulfonsäure-(2.6)-dianilid. — Rosa Blättchen (aus verd. Essigsäure). F: 116—120° (LITVAY, RIESS, LANDAU, *B.* **62**, 1867, 1868). Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Aceton und Äther, schwerer in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Benzin und Petroläther. — Gibt beim Kochen mit $Na_2S_2O_4$ in Benzol + Benzin Hydrochinon-disulfonsäure-(2.6)-dianilid. Beim Verschmelzen mit gleichen Teilen Hydrochinon-disulfonsäure-dianilid entsteht ein bei 170—174° schmelzendes Chinhydron.

Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5)-dianilid $C_{26}H_{18}O_6N_2S_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. Rötlichgelbe Prismen (aus Nitrobenzol). F: 269—270° (Zers.) (FIERZ-DAVID, *Helv.* **10**, 204). Löst sich bei 18° in 250 Tln. Wasser (F.-D., *Helv.* **10**, 215). — Die weinrote Küpe färbt die Faser nicht.

Anthrachinon-disulfonsäure-(1.6)-dianilid $C_{26}H_{18}O_6N_2S_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. Gelbe Krystalle (aus Chlorbenzol oder Anisol), F: 227—228° (Zers.); gelbe Krystalle mit 1 $C_6H_5\cdot NO_2$ (aus Nitrobenzol), F: 142—143° (FIERZ-DAVID, *Helv.* **10**, 208).

Anthrachinon-disulfonsäure-(1.7)-dianilid $C_{26}H_{18}O_6N_2S_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. Gelbe Prismen (aus Anisol und Chlorbenzol). F: 237—238° (FIERZ-DAVID, *Helv.* **10**, 209). Löslich in verd. Natronlauge. — Wird durch konz. Schwefelsäure sehr leicht, durch verd. Natronlauge sehr schwer verseift. — Die tiefrote Küpe färbt die Faser nicht.

Anthrachinon-disulfonsäure-(1.8)-dianilid $C_{26}H_{18}O_6N_2S_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. Gelbes, krystallinisches Pulver (aus Nitrobenzol oder Chlorbenzol). F: 237° bis 238° (Zers.) (FIERZ-DAVID, *Helv.* **10**, 205). Löst sich bei 18° in 42 Tln. Wasser (F.-D., *Helv.* **10**, 215). — Wird durch 90%ige Schwefelsäure auf dem Wasserbad leicht verseift.

2-Methyl-anthrachinon-sulfonsäure-(1)-anilid $C_{21}H_{15}O_4NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{14}H_6O_2\cdot CH_3$ s. S. 301.

2-Anilino-äthan-sulfonsäure-(1)-anilid, [N-Phenyl-taurin]-anilid $C_{14}H_{16}O_2N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$ (H 574). Mechanismus der Bildung bei der Einw. von Anilin auf Äthan-disulfonsäure-(1.2)-dichlorid (H 574): CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* **121**, 126.

Methansulfonsäure-methylanilid $C_8H_{11}O_2NS = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot CH_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 76,5° (MARVEL, HELFRICK, BELSLEY, *Am. Soc.* **51**, 1273). — Wird beim Kochen mit 60%iger Schwefelsäure hydrolysiert.

Äthylensulfonsäure-methylanilid $C_9H_{11}O_2NS = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot CH:CH_2$ (H 574). *B.* Aus Äthylensulfonsäure-anilid und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* **121**, 126). — F: 78°.

Propen-sulfonsäure-(2)-methylanilid $C_{10}H_{13}O_2NS = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C(CH_3):CH_2$ (H 574). F: 58—59° (SCHROETER, *B.* **61**, 1622).

4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-methylanilid $C_{13}H_{12}O_2NBrS = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_4Br$. Krystalle (aus 80%igem Alkohol). F: 92° (MARVEL, SMITH, *Am. Soc.* **45**, 2697). Unlöslich in 10%iger Natronlauge.

3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-methylanilid $C_{13}H_{12}O_4N_2S = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Krystalle (aus 60%igem Alkohol). F: 100° (MARVEL, KINGSBURY, SMITH, *Am. Soc.* **47**, 167).

p-Toluolsulfonsäure-methylanilid $C_{14}H_{15}O_2NS = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (H 575; E I 290). Fast unlöslich in Wasser; Löslichkeit in Essigsäure verschiedener Konzentration zwischen 20° und 35°: BRADFIELD, WILLIAMS, *Soc.* **1929**, 2544. — Geschwindigkeit der Chlorierung bei Gegenwart von Chlorwasserstoff in 99%iger Essigsäure bei 20°: BRADFIELD, JONES, *Soc.* **1928**, 3080. Liefert bei der Einw. von warmer Salpetersäure p-Toluolsulfonsäure-[N-methyl-2-nitro-anilid] und p-Toluolsulfonsäure-[N-methyl-4-nitro-anilid] (BELL, ROBINSON,

Soc. **1927**, 1129). Gibt bei vorsichtigem Erwärmen mit feuchtem Kaliumhydroxyd p-Kresol, Methylanilin, Anilin, Formaldehyd und geringe Mengen Toluol und 4-Oxy-benzoesäure (HOLMES, INGOLD, *Soc.* **1926**, 1309).

Benzylsulfonsäure-methylanilid $C_{14}H_{15}O_2NS = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 101° (MARVEL, GILLESPIE, *Am. Soc.* **48**, 2943).

1-[β.β-Dimethyl-propyl]-benzol-sulfonsäure-(4)-methylanilid, 1-Neopentyl-benzol-sulfonsäure-(4)-methylanilid $C_{18}H_{23}O_2NS = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 97,8—98° (korr.) (BYGDÉN, *J. pr.* [2] **100**, 15, 16).

Neutrales Sulfat des Brenzcatechin-disulfonsäure-(3.5)-bis-methylanilids $C_{20}H_{18}O_8N_2S_3 = [C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot SO_2]_2C_6H_2<^{O}_{O}>SO_2$. *B.* Analog dem Dianilid (S. 304) (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, *M.* **47**, 115). — F: 146°.

Methansulfonsäure-äthylanilid $C_9H_{13}O_2NS = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot SO_2 \cdot CH_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 59° (MARVEL, HELFRICK, BELSLEY, *Am. Soc.* **51**, 1273). — Wird beim Kochen mit 60%iger Schwefelsäure hydrolysiert.

4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-äthylanilid $C_{14}H_{14}O_2NBrS = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Br$. Krystalle (aus 92%igem Alkohol). F: 91° (MARVEL, SMITH, *Am. Soc.* **45**, 2697). Unlöslich in 10%iger Natronlauge.

3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-äthylanilid $C_{14}H_{14}O_4N_2S = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Krystalle (aus 60%igem Alkohol). F: 100,5° (MARVEL, KINGSBURY, SMITH, *Am. Soc.* **47**, 167).

4-Chlor-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-äthylanilid $C_{14}H_{13}O_4N_2ClS = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot SO_2 \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Chlor-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid und Äthylanilin in siedendem Äther (GEBAUER-FÜLNEGG, RIESS, *M.* **52**, 367). — Schmutzigweiße Blättchen. F: 122°.

p-Toluolsulfonsäure-äthylanilid $C_{15}H_{17}O_2NS = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (H 576; E I 290). *B.* Durch Erwärmen von p-Toluolsulfonsäure-anilid mit p-Toluolsulfonsäure-äthylester oder Diäthylsulfat und verd. Natronlauge (HALBERKANN, *B.* **55**, 3084). — Krystallisiert aus Petroläther in einer metastabilen Form vom Schmelzpunkt 68—69°, die beim Impfen der Schmelze in die stabile Form (H 576) übergeht (MILLS, HARRIS, LAMBOURNE, *Soc.* **119**, 1298). — Lagert sich beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad in 2'-Äthylamino-4-methyl-diphenylsulfon um (H.).

p-Toluolsulfonsäure-[(β-chlor-äthyl)-anilid] $C_{15}H_{16}O_2NClS = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2Cl) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von p-Toluolsulfonsäure-anilid mit p-Toluolsulfonsäure-[β-chlor-äthylester] und Natronlauge auf dem Wasserbad (CLEMO, PERKIN, *Soc.* **125**, 1808). — Prismen (aus Methanol). F: 76°. — Gibt beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge p-Toluolsulfonsäure-vinylanilid. Beim Kochen mit Eisessig und Salzsäure entsteht [β-Chloräthyl]-anilin.

p-Toluolsulfonsäure-[(β-jod-äthyl)-anilid] $C_{15}H_{16}O_2NIS = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2I) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von p-Toluolsulfonsäure-[(β-chlor-äthyl)-anilid] mit Kaliumjodid in Isoamylalkohol (CLEMO, PERKIN, *Soc.* **125**, 1808). — Prismen. F: 81—82°.

Benzylsulfonsäure-äthylanilid $C_{15}H_{17}O_2NS = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Krystalle aus verd. Alkohol). F: 118,5° (MARVEL, GILLESPIE, *Am. Soc.* **48**, 2943).

Methandisulfonsäure-bis-äthylanilid, Methionsäure-bis-äthylanilid $C_{17}H_{22}O_4N_2S_2 = [C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot SO_2]_2CH_2$ (H 576; E I 290). Liefert beim Eintragen in absolute Salpetersäure unter Kühlung Methionsäure-bis-[N-äthyl-2.4-dinitro-anilid] (BACKER, *R.* **47**, 948).

Propanol-(2)-sulfonsäure-(2)-äthylanilid $C_{11}H_{17}O_3NS = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot SO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Aus dem entsprechenden Chlorid (E II 1, 716) und Äthylanilin in Benzol (SCHROETER, *B.* **61**, 1623). — Tafeln (aus 90%igem Methanol). F: 44,5—45°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, löslich in Ligroin und Petroläther.

Dimethylmethionsäure-bis-äthylanilid $C_{19}H_{26}O_4N_2S_2 = [C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot SO_2]_2C(CH_3)_2$ (E I 290). Gibt in wäßr. Alkohol im Rohr bei 210° mit 1 Mol Bariumhydroxyd das Bariumsalz der Dimethylmethionsäure (E II 1, 716), mit 2 Mol Bariumhydroxyd das Bariumsalz der Propanol-(2)-sulfonsäure-(2) (E II 1, 715) (SCHROETER, *B.* **61**, 1624).

Methyläthylmethionsäure-bis-äthylanilid $C_{20}H_{28}O_4N_2S_2 = [C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot SO_2]_2C(CH_3) \cdot C_2H_5$ (E I 291). Reagiert mit wäßrig-alkoholischer Bariumhydroxyd-Lösung analog der vorangehenden Verbindung (SCHROETER, *B.* **61**, 1625).

Methylallylmethionsäure-bis-äthylanilid $C_{21}H_{28}O_4N_2S_2 = [C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot SO_2]_2C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$ (E I 291). Reagiert mit wäßrig-alkoholischer Bariumhydroxyd-Lösung analog den vorangehenden Verbindungen (SCHROETER, *B.* **61**, 1626).

[d-Campher]-sulfonsäure-(3)-äthylanilid, [d-Campher]-α-sulfonsäure-äthylanilid $C_{18}H_{25}O_3NS = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ CH\cdot SO_2\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$. *B.* Aus [d-Campher]-α-sulfochlorid und Äthylanilin in Benzol (FRÈREJACQUE, *C. r.* 187, 895; *A. ch.* [10] 14 [1930], 202). — Prismen (aus Petroläther). F: 89°. Unlöslich in Wasser und verd. Alkalilaugen. $[\alpha]_{546,1}$: —8° (Chloroform; c = 1), —68° (Benzol; c = 1,5), +54° (0,1 n-alkoh. Kalilauge; c = 1).

[d-Campher]-sulfonsäure-(1[1])-äthylanilid, [d-Campher]-β-sulfonsäure-äthylanilid $C_{18}H_{25}O_3NS$, s. nebenstehende Formel. F: 88° (FRÈREJACQUE, *A. ch.* [10] 14 [1930], 207). $[\alpha]_{546,1}$: +26,5° (Chloroform; c = 2).

$CH_2\cdot SO_2\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$
H_2C—C——CO
| $C(CH_3)_2$ |
H_2C—CH——CH_2

Methansulfonsäure-propylanilid $C_{10}H_{15}O_2NS = C_6H_5\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot SO_2\cdot CH_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 76° (MARVEL, HELFRICK, BELSLEY, *Am. Soc.* 51, 1273). — Wird beim Kochen mit 60%iger Schwefelsäure hydrolysiert.

4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-propylanilid $C_{15}H_{16}O_2NBrS = C_6H_5\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot SO_2\cdot C_6H_4Br$. Krystalle (aus 60%igem Alkohol). F: 109° (MARVEL, SMITH, *Am. Soc.* 45, 2697). Unlöslich in 10%iger Natronlauge.

3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-propylanilid $C_{15}H_{16}O_4N_2S = C_6H_5\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Krystalle (aus 60%igem Alkohol). F: 111,5° (MARVEL, KINGSBURY, SMITH, *Am. Soc.* 47, 167).

Benzylsulfonsäure-propylanilid $C_{16}H_{19}O_2NS = C_6H_5\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 135° (MARVEL, GILLESPIE, *Am. Soc.* 48, 2943).

Methansulfonsäure-butylanilid $C_{11}H_{17}O_2NS = C_6H_5\cdot N([CH_2]_3\cdot CH_3)\cdot SO_2\cdot CH_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 73° (MARVEL, HELFRICK, BELSLEY, *Am. Soc.* 51, 1273). — Wird beim Kochen mit 60%iger Schwefelsäure hydrolysiert.

4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-butylanilid $C_{16}H_{18}O_2NBrS = C_6H_5\cdot N([CH_2]_3\cdot CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_4Br$. Krystalle (aus 60%igem Alkohol). F: 87° (MARVEL, SMITH, *Am. Soc.* 45, 2697). Unlöslich in 10%iger Natronlauge.

3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-butylanilid $C_{16}H_{18}O_4N_2S = C_6H_5\cdot N([CH_2]_3\cdot CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Krystalle (aus 60%igem Alkohol). F: 78,5° (MARVEL, KINGSBURY, SMITH, *Am. Soc.* 47, 167).

p-Toluolsulfonsäure-butylanilid $C_{17}H_{21}O_2NS = C_6H_5\cdot N([CH_2]_3\cdot CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Krystalle (aus Methanol). F: 54° (v. BRAUN, MURJAHN, *B.* 59, 1204). Leicht löslich in heißem Methanol.

Benzylsulfonsäure-butylanilid $C_{17}H_{21}O_2NS = C_6H_5\cdot N([CH_2]_3\cdot CH_3)\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 108° (MARVEL, GILLESPIE, *Am. Soc.* 48, 2943).

Methansulfonsäure-sek.-butylanilid $C_{11}H_{17}O_2NS = C_6H_5\cdot N(SO_2\cdot CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. Öl (MARVEL, HELFRICK, BELSLEY, *Am. Soc.* 51, 1273). — Wird beim Kochen mit 60%iger Schwefelsäure hydrolysiert.

p-Toluolsulfonsäure-isobutylanilid $C_{17}H_{21}O_2NS = C_6H_5\cdot N(SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 120° (v. BRAUN, MURJAHN, *B.* 59, 1204). Leicht löslich in heißem Methanol.

p-Toluolsulfonsäure-pentylanilid, p-Toluolsulfonsäure-[n-amylanilid] $C_{18}H_{23}O_2NS = C_6H_5\cdot N([CH_2]_4\cdot CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. F: 76—77° (v. BRAUN, MURJAHN, *B.* 59, 1205). Leicht löslich in heißem Alkohol.

p-Toluolsulfonsäure-isoamylanilid $C_{18}H_{23}O_2NS = C_6H_5\cdot N(C_5H_{11})\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. F: 81° bis 82° (v. BRAUN, MURJAHN, *B.* 59, 1205).

p-Toluolsulfonsäure-vinylanilid $C_{15}H_{15}O_2NS = C_6H_5\cdot N(CH:CH_2)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von p-Toluolsulfonsäure-[(β-chlor-äthyl)-anilid] mit methylalkoholischer Kalilauge (CLEMO, PERKIN, *Soc.* 125, 1808). — Prismen (aus Ligroin). F: 96—97°. — Gibt beim Erwärmen mit 50%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad p-Toluolsulfonsäure-anilid und Acetaldehyd. Liefert mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff ein unbeständiges Dibromid, das beim Erwärmen mit methylalkoholischer Kalilauge auf 40—45° in p-Toluolsulfonsäure-[(β-brom-α-methoxy-äthyl)-anilid], beim Erhitzen mit wäßr. Natronlauge in p-Toluolsulfonsäure-anilid übergeht.

Benzolsulfonsäure-cyclohexylanilid $C_{18}H_{21}O_2NS = C_6H_5\cdot N(C_6H_{11})\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. Blättchen (aus Alkohol). F: 147° (BUSCH, GEBELEIN, *J. pr.* [2] 115, 111).

p-Toluolsulfonsäure-diphenylamid, p-Toluolsulfonyl-diphenylamin $C_{19}H_{17}O_2NS = (C_6H_5)_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (H 576). F: 142° (HALBERKANN, *B.* 55, 3080). — Gibt beim Erhitzen mit Schwefelsäure (D: 1,74) auf 125—140° quantitativ Diphenylamin. Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur erfolgt teils Umlagerung in 2'-Anilino-4-methyl-diphenylsulfon, teils Verseifung und Sulfurierung.

Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4)-diphenylamid $C_{22}H_{17}O_3NS = (C_6H_5)_2N \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Durch Umsetzung von Carbäthoxy-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4)-chlorid mit Diphenylamin und anschließende Verseifung mit Kalilauge (GEBAUER-FÜLNEGG, SCHLESINGER, *B.* **61**, 783). — Krystalle (aus Essigester + Benzin). F: 176°.

p-Toluolsulfonsäure-[(β-brom-α-methoxy-äthyl)-anilid] $C_{16}H_{18}O_3NBrS = C_6H_5 \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2Br$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf p-Toluolsulfonsäure-vinylanilid in Tetrachlorkohlenstoff und Behandlung des entstandenen Dibromids mit methylalkoholischer Kalilauge bei 40—45° (CLEMO, PERKIN, *Soc.* **125**, 1806, 1809). — Prismen (aus Methanol). F: 78—79°. — Wird beim Erhitzen mit verd. Natronlauge auf dem Wasserbad sowie beim Kochen mit Anilin in Isoamylalkohol nicht verändert.

β-[p-Toluolsulfonylanilino]-propionsäure $C_{16}H_{17}O_4NS = C_6H_5 \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt beim Kochen von p-Toluolsulfonsäure-anilid mit β-Chlor-propionsäure in verd. Natronlauge (CLEMO, PERKIN, *Soc.* **125**, 1614). — Prismen (aus Benzol). F: 144° (CL., P.). Fast unlöslich in Petroläther; leicht löslich in verd. Sodalösung (CL., P.). — Gibt beim Kochen mit Phosphorpentoxyd in Xylol 1-p-Toluolsulfonyl-4-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (CL., P.). Beim Erwärmen mit Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad erhält man 1-p-Toluolsulfonyl-4-chlor-1.2-dihydro-chinolin, wenig 4-Chlor-chinolin und andere Produkte (CL., P.; BACKEBERG, *Soc.* **1933**, 618).

Methylester $C_{17}H_{19}O_4NS = C_6H_5 \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Prismen (aus Methanol). F: 61—62° (CLEMO, PERKIN, *Soc.* **125**, 1615).

N.N′-Di-p-toluolsulfonyl-N.N′-diphenyl-äthylendiamin $C_{28}H_{28}O_4N_2S_2 = [C_6H_5 \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus N.N′-Diphenyl-äthylendiamin und p-Toluolsulfochlorid in alkal. Lösung (CLEMO, PERKIN, *Soc.* **121**, 648). — Tafeln (aus Eisessig). F: 223°. Unlöslich in Alkalien.

N (oder N′)-Benzolsulfonyl-N.N′-diphenyl-propylendiamin $C_{21}H_{22}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(C_6H_5) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$.

a) Derivat des inaktiven N.N′-Diphenyl-propylendiamins. *B.* Beim Erwärmen von inaktivem N.N′-Diphenyl-propylendiamin mit 2 Mol Benzolsulfochlorid und Kaliumcarbonat in Alkohol (KIPPING, POPE, *Soc.* **125**, 2398). — Krystalle (aus Alkohol). F: 151—152°. — $C_{21}H_{22}O_2N_2S + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 212—213°. Unlöslich in Wasser.

b) Derivat des rechtsdrehenden N.N′-Diphenyl-propylendiamins. *B.* Analog der inaktiven Form (KIPPING, POPE, *Soc.* **125**, 2398). — Nadeln (aus Alkohol). F: 161—162°. $[\alpha]_{546,1}^{20}$: —39,6° (Aceton; c = 1,3). — Hydrochlorid. Krystalle. F: 228°.

c) Derivat des linksdrehenden N.N′-Diphenyl-propylendiamins. *B.* Analog der inaktiven Form (KIPPING, POPE, *Soc.* **125**, 2398). — Nadeln (aus Alkohol). F: 161—162°. $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +38,9° (Aceton; c = 1,3). — Hydrochlorid. Krystalle. F: 228°.

Benzolsulfonsäure-[N-chlor-anilid], N-Chlor-benzolsulfanilid $C_{12}H_{10}O_2NClS = C_6H_5 \cdot NCl \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ (H 578). Leicht löslich in flüssigem Schwefeldioxyd (GEBAUER-FÜLNEGG, JUSA, *M.* **50**, 61, 64). — Reines N-Chlor-benzolsulfanilid ist unter Luftabschluß beständig; säurehaltige Präparate gehen rasch, mitunter in heftiger Reaktion, in Benzolsulfonsäure-[4-chlor-anilid] über. Benzolsulfonsäure-[4-chlor-anilid] entsteht auch beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Benzol oder, neben einem schwefelhaltigen, bei 217° schmelzenden Produkt, beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff. Bei der Elektrolyse in flüssigem Schwefeldioxyd bei —70° oder —15° entsteht an der Anode Benzolsulfonsäure-[4-chlor-anilid], an der Kathode auch Benzolsulfanilid. Gibt beim Eintragen in Pyridin, in 60%ige Kalilauge oder in Natriummethylat-Lösung Benzolsulfonsäure-[4-chlor-anilid], Benzolsulfonsäure-[2-chlor-anilid] und Benzolsulfanilid; bei mehrtägigem Kochen mit Natrium in Äther bildet sich ausschließlich Benzolsulfonsäure-[2-chlor-anilid]. Beim Lösen in flüssigem Ammoniak oder beim Schütteln mit Quecksilber in Äther bildet sich Benzolsulfanilid. Gibt mit Natriumjodid in Aceton Benzolsulfonsäure-[4-jod-anilid]. Beim Behandeln mit festem Natriumnitrit in Chloroform entsteht Benzolsulfonsäure-[4-nitro-anilid] als Hauptprodukt. Reaktion mit Natriumcyanid in Aceton: G.-F., J., *M.* **50**, 62, 66.

2.5-Dichlor-benzol-sulfonsäure-(1)-[N-chlor-anilid] $C_{12}H_8O_2NCl_3S = C_6H_5 \cdot NCl \cdot SO_2 \cdot C_6H_3Cl_2$. *B.* Beim Schütteln von 2.5-Dichlor-benzol-sulfonsäure-(1)-anilid in Chloroform mit Natriumhypochlorit-Lösung, Natriumdicarbonat und Eis (GEBAUER-FÜLNEGG, FIGDOR, *M.* **48**, 630). — Fast farblose Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 101—103°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Äther und Benzol, fast unlöslich in Benzin.

p-Toluolsulfonsäure-[N-chlor-anilid], N-Chlor-p-toluolsulfanilid $C_{13}H_{12}O_2NClS = C_6H_5 \cdot NCl \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MASRIERA, *An. Soc. españ.*

22, 36; *C.* **1924** I, 1769). — Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: 91°. — Liefert beim Behandeln mit Triphenylphosphin in Äther die Verbindung $(C_6H_5)_3P:NCl(C_6H_5)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$(?) (Syst. Nr. 2272).

2.5-Dichlor-benzol-disulfonsäure-(1.3)-bis-[N-chlor-anilid] $C_{18}H_{12}O_4N_2Cl_4S_2 = (C_6H_5\cdot NCl\cdot SO_2)_2C_6H_2Cl_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (GEBAUER-FÜLNEGG, FIGDOR, *M.* 48, 635). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff oder Benzin + Chloroform).

Thionylanilin $C_6H_5ONS = C_6H_5\cdot N:SO$ (H 578; E I 293). Zur Bildung aus Anilin und Thionylchlorid (H 578) vgl. GILMAN, MORRIS, *Am. Soc.* 48, 2401. — Liefert mit Phenylmagnesiumbromid in Äther Benzolsulfinsäure-anilid (S. 297) (SONN, SCHMIDT, *B.* **57**, 1355; G., M.); reagiert analog mit Äthylmagnesiumbromid (S., SCH.) und Benzylmagnesiumbromid (S., SCH.; G., M.); bei nachträglicher Hydrolyse und Oxydation bilden sich Anilinsalze der entsprechenden Sulfonsäuren (G., M.).

N.N-Dibenzylsulfonyl-anilin $C_{20}H_{19}O_4NS_2 = C_6H_5\cdot N(SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Bei der Umsetzung von Anilin mit überschüssigem Benzylsulfonsäure-chlorid (MARVEL, GILLESPIE, *Am. Soc.* 48, 2944). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 71,5°.

d) Kupplungsprodukte aus Anilin und Schwefelsäure.

Phenylsulfamidsäure $C_6H_7O_3NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_3H$ (H 578; E I 293). *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Chlorsulfonsäuremethylester oder Chlorsulfonsäureäthylester auf Anilin in Gegenwart von Calciumhydroxyd, Calciumcarbonat oder Natronlauge (TRAUBE, *Z. ang. Ch.* 38, 442, 443). Die von PAAL, KRETSCHMER (*B.* **27** [1894], 1244; H 578) durch längeres Kochen von Sulfamidsäure mit Anilin gewonnene Verbindung war das Ammoniumsalz der Sulfanilsäure (QUILICO, *G.* **56**, 624); das Ammoniumsalz der Phenylsulfamidsäure entsteht aus Sulfamidsäure und Anilin beim Erwärmen auf dem Wasserbad (QU.) oder bei kurzem Kochen (PAAL, JÄNICKE, *B.* 28 [1895], 3161). Das Anilinsalz erhält man beim Kochen einer Lösung von Monoisobutylsulfat in Anilin (POPELIER, *Bl. Soc. chim. Belg.* **35**, 273; *C.* **1927** I, 268). Zur Bildung durch Einw. von Pyridin-Schwefeltrioxyd auf Anilin (H 578) vgl. BAUMGARTEN, *B.* **59**, 1981. Das Trimethylammoniumsalz bildet sich bei kurzem Kochen von Dimethylsulfamidsäure-methylbetain (E II 4, 584) mit 1 Mol Anilin (BAUMGARTEN, *B.* **59**, 1981). Phenylsulfamidsäure entsteht neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von 5-Benzolazo-salicylsäure mit Ammoniumsulfit-Lösung unter Stickstoffdruck auf 90—93° (ENGEL, *Am. Soc.* **51**, 3486). — Das Natriumsalz wird durch Kaliumhydroxyd bei 250° nicht verändert, bei 280° unter Bildung von Anilin zersetzt (WEIL, MOSER, *B.* **55**, 736). Gibt in alkal. Lösung mit Dimethylsulfat Methylphenylsulfamidsäure (TRAUBE; W., M., *B.* **55**, 737), mit Chlorsulfonsäureäthylester Äthylphenylsulfamidsäure (TR.). — Ammoniumsalz (H 579). F: 150—152° (QUILICO). — Natriumsalz $NaC_6H_6O_3NS + 2H_2O$ (vgl. H 579). Krystalle (aus Wasser). Gibt das Krystallwasser im Exsiccator nur langsam ab (WEIL, MOSER, *B.* **55**, 734).

Methylphenylsulfamidsäure $C_7H_9O_3NS = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot SO_3H$ (H 579). *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Chlorsulfonsäuremethylester auf Anilin in Gegenwart von Calciumhydroxyd oder Natronlauge (TRAUBE, *Z. ang. Ch.* 38, 442). Aus Methylanilin und Chlorsulfonsäure (vgl. H 579) in Pyridin erst bei 30—35°, zuletzt bei 50—60° (I. G. Farbenind., D.R.P. 493024; *C.* **1930** I, 2630; *Frdl.* **16**, 537). Aus Phenylsulfamidsäure und Dimethylsulfat in wäßrig-alkalischer Lösung (TR., *Z. ang. Ch.* 38, 443; WEIL, MOSER, *B.* **55**, 737). — $NaC_7H_8O_3NS + H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser (TR.; I. G. Farbenind.).

Methylphenylsulfamidsäure - methylbetain, „Dimethyl-phenyl-sulfamidsäure" $C_8H_{11}O_3NS = C_6H_5\cdot \overset{+}{N}(CH_3)_2\cdot SO_2\cdot \overset{-}{O}$. Vgl. die Verbindung von Dimethylanilin mit Schwefeltrioxyd, S. 87.

Äthylphenylsulfamidsäure $C_8H_{11}O_3NS = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot SO_3H$. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Chlorsulfonsäureäthylester auf Anilin in Gegenwart von Calciumoxyd oder Calciumcarbonat (TRAUBE, *Z. ang. Ch.* 38, 442). Aus Phenylsulfamidsäure und Chlorsulfonsäureäthylester in verd. Natronlauge (TR.). — Gibt bei der Hydrolyse mit verd. Salzsäure Äthylanilin. — $NaC_8H_{10}O_3NS + 3H_2O$. Blättchen (aus Alkohol).

Diphenylsulfamidsäure, Diphenylamin-N-sulfonsäure $C_{12}H_{11}O_3NS = (C_6H_5)_2N\cdot SO_3H$. *B.* Aus Diphenylamin und Chlorsulfonsäure in Pyridin bei 50—60° (I. G. Farbenind., D.R.P. 493024; *C.* **1930** I, 2630; *Frdl.* **16**, 537). — Natriumsalz. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. Spaltet beim Erwärmen mit verd. Säuren Schwefelsäure ab.

e) Kupplungsprodukte aus Anilin und salpetriger Säure.

N-Nitroso-N-methyl-anilin, Methylphenylnitrosamin $C_7H_8ON_2 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CH_3$ (H 579; E I 294). *B.* Neben Methyl-[4-nitro-phenyl]-nitrosamin bei der Einw. von Tetranitromethan und Pyridin auf Dimethylanilin in siedendem Alkohol (SCHMIDT, FISCHER, *B.* **53**, 1538).

Entsteht auch bei analoger Einw. von Hexanitroäthan auf Dimethylanilin (ALLSOP, KENNER, *Soc.* **123**, 2314). — Darstellung durch Nitrosierung von Methylanilin (vgl. H 579): HARTMAN, ROLL, *Org. Synth.* **13** [1933], 82; Coll. Vol. II [1943], 460. — Kp_{13}: 135—137° (H., R.); $Kp_{1,7}$: 86—87° (SCH., F.). Parachor: SUGDEN, *Soc.* **125**, 1187. Verzögert die Autoxydation von Acrolein und Benzaldehyd schwach (MOUREU, DUFRAISSE, BADOCHE, *C. r.* **183**, 824). — Beim Behandeln einer wäßr. Suspension mit Titan(III)-chlorid entsteht Methylanilin (Chem. Fabr. Grünau, D.R.P. 482795; *C.* **1930** I, 1372; *Frdl.* **16**, 353). Gibt beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,51) in Alkohol Methyl-[4-nitro-phenyl]-nitrosamin, in Eisessig N-Methyl-2.4-dinitro-anilin (RYAN, SWEENEY, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* **17** [1922/24], 160, 161). Die Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure bei 50—55° ergibt in guter Ausbeute Methylpikrylnitramin (NOLAN, CLAPHAM, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* **17** [1922/24], 222).

N-Nitroso-N-äthyl-anilin, Äthylphenylnitrosamin $C_8H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot C_2H_5$ (H 580). *B.* Beim Erwärmen von Diäthylanilin mit Tetranitromethan und Pyridin in Alkohol (SCHMIDT, FISCHER, *B.* **53**, 1539). — Goldgelbes Öl. $Kp_{1,9}$: 96—97° (SCH., F.). — Wird durch Schwefelwasserstoff in siedender verdünnter Schwefelsäure zu Äthylanilin reduziert (AGFA, D.R.P. 377589; *C.* **1924** I, 964; *Frdl.* **14**, 399). Liefert bei der Nitrierung in Eisessig-Lösung Äthyl-[4-nitro-phenyl]-nitrosamin (LÉCORCHÉ, JOVINET, *C.* **1929** I, 2381).

[β-Chlor-äthyl]-phenyl-nitrosamin $C_8H_9ON_2Cl = C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus [β-Chlor-äthyl]-anilin und Natriumnitrit in saurer Lösung (CLEMO, PERKIN, *Soc.* **125**, 1810). — Öl. — Lagert sich beim Behandeln mit alkoh. Salzsäure in 4-Nitroso-N-[β-chlor-äthyl]-anilin (E II 7, 576) um. Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig und gleichzeitigen Umsetzung mit Cyclohexanon bei 25—35° 9-[β-Chlor-äthyl]-1.2.3.4-tetrahydro-carbazol (Syst. Nr. 3081), bei manchen Versuchen auch geringe Mengen 1.4-Bis-[β-chlor-äthyl]-1.4-diphenyl-tetrazan (Syst. Nr. 2244).

N-Nitroso-N-sek.-butyl-anilin, sek.-Butyl-phenyl-nitrosamin $C_{10}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus sek.-Butyl-anilin, Alkalinitrit und Salzsäure (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **117**, 121). — Gelbliches, angenehm riechendes Öl. Mit Wasserdampf flüchtig.

N-Nitroso-N-pentyl-anilin, Pentylphenylnitrosamin, n-Amyl-phenyl-nitrosamin $C_{11}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure auf Pentylanilin (RADCLIFFE, GRINDLEY, *J. Soc. Dyers Col.* **40**, 292; *C.* **1924** II, 2329). — Gelbgrünes Öl. Flüchtig mit Wasserdampf. Unlöslich in Wasser, löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in verd. Säuren und Alkalien. — Zersetzt sich etwas oberhalb 100°. Geht beim Behandeln mit alkoh. Salzsäure in nicht näher beschriebenes 4-Nitroso-N-pentyl-anilin über. — Hydrochlorid. Krystalle.

N-Nitroso-N-cyclohexyl-anilin, Cyclohexylphenylnitrosamin $C_{12}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot C_6H_{11}$. *B.* Aus Salzen des Cyclohexylanilins und Alkalinitrit in Wasser oder Alkohol in der Kälte (FOUQUE, *A. ch.* [9] **15**, 327; BUSCH, GEBELEIN, *J. pr.* [2] **115**, 112). — Gelbliche Nadeln. F: 37° (F.), 35° (B., G.). Schwer löslich in Wasser, Methanol und Alkohol, sehr leicht in Chloroform und Ligroin (F.). — Wird durch Zinkstaub und Eisessig in Alkohol nicht reduziert (F.); gibt bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure Cyclohexylanilin, bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig unterhalb 15° auch etwas N-Cyclohexyl-N-phenyl-hydrazin (isoliert als 3-Nitro-benzaldehyd-cyclohexylphenylhydrazon) (B., G.).

N-Nitroso-N-citronellyl-anilin, Citronellylphenylnitrosamin $C_{16}H_{24}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Aus linksdrehendem Citronellylanilin (S. 100) und Natriumnitrit in Eisessig unter Eiskühlung (RUPE, RINDERKNECHT, *Helv.* 8, 174). — Rotgelbes Öl. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Alkohol und Eisessig. — Zersetzt sich bei der Destillation unter 10 mm Druck. Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und 50%iger Essigsäure in Alkohol in der Kälte linksdrehendes N-Citronellyl-N-phenyl-hydrazin und Citronellylanilin. — Gibt mit Phenol und Schwefelsäure eine gelbe Färbung.

N-Nitroso-diphenylamin, Diphenylnitrosamin $C_{12}H_{10}ON_2 = (C_6H_5)_2N \cdot NO$ (H 580; E I 294). *B.* Beim Behandeln von Diphenylamin mit Stickstoffdioxyd in absol. Äther unter Kühlung (WIELAND, *B.* **54**, 1781). Bei der Einw. von Nitrosoguanidin auf Diphenylamin in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (DAVIS, ABRAMS, *Pr. am. Acad. Arts Sci.* **61**, 456; *C.* **1927** I, 2296). Bildet sich aus Diphenylamin, das rauchlosem Pulver als Stabilisator zugesetzt wurde, beim Altern des Pulvers (DAVIS, ASHDOWN, *Ind. eng. Chem.* **17**, 674; *C.* **1926** I, 551). Durch Einw. von Tetranitromethan und Pyridin auf Methyldiphenylamin in siedendem Alkohol (SCHMIDT, FISCHER, D.R.P. 343249; *C.* **1922** II, 202; *Frdl.* **13**, 235). — Verzögernde Wirkung auf die Autoxydation trocknender Öle: TARADOIRE, *C. r.* **183**, 508.

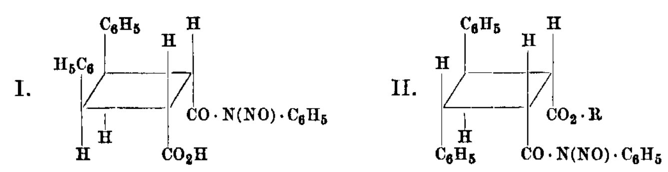
Diphenylnitrosamin wird durch Schwefelwasserstoff oder Schwefeldioxyd in heißer saurer Lösung zu Diphenylamin reduziert (AGFA, D.R.P. 377589; *C.* **1924** I, 964; *Frdl.* **14**, 399). Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in kaltem Alkohol oder in Alkohol + Äther bei 25—30° N.N-Diphenyl-hydrazin (FISCHER, *A.* **190** [1878], 175; GOLDSCHMIDT, *A.* **437**, 215).

Gibt mit Brom in Chloroform im Sonnenlicht je nach der Reaktionsdauer 2.4.2′.4′-Tetrabrom-diphenylamin oder 2.4.6.2′.4′.6′-Hexabrom-diphenylamin als Hauptprodukt (RYAN, O'RIORDAN, *Pr. irish Acad.* [B] **34** [1917/19], 220). Bei der Einw. von Salpetersäure unter verschiedenen Bedingungen erfolgt zunächst Nitrierung unter Bildung von N-Nitroso-2-nitro-diphenylamin, N-Nitroso-4-nitro-diphenylamin (vgl. H 581) und N-Nitroso-2.4-dinitro-diphenylamin, dann Abspaltung von salpetriger Säure und weitere Nitrierung unter Bildung von 4-Nitro-diphenylamin, 2.2′-Dinitro-diphenylamin, 2.4′-Dinitro-diphenylamin, 4.4′-Dinitro-diphenylamin, 2.4.2′-Trinitro-diphenylamin und 2.4.2′.4′-Tetranitro-diphenylamin (RYAN, RYAN, *Pr. irish Acad.* [B] **34**, 200, 201, 215; vgl. DAVIS, ASHDOWN, *Am. Soc.* **46**, 1053). Bei der Reduktion von N-Nitroso-diphenylamin mit Zinkstaub in Alkohol + Eisessig und gleichzeitigen Umsetzung mit Cyclohexanon, zuletzt bei 65—70°, entsteht 9-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-carbazol (LINNELL, PERKIN, *Soc.* **125**, 2459). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine blaue, mit 1%iger alkoholischer α-Naphthylamin-Lösung beim Erwärmen eine orangerote Färbung (DAVIS, ASHDOWN, *Am. Soc.* **46**, 1052). Bestimmung in Nitrocellulosepulver durch Reduktion mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure und Bromierung des entstandenen Diphenylamins: RYAN, KEANE, DUNNE, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* **19**, 88; *C.* **1929** II, 2001.

N-Nitroso-N-[β-oxy-äthyl]-anilin, [β-Oxy-äthyl]-phenyl-nitrosamin $C_8H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus [β-Oxy-äthyl]-anilin und Natriumnitrit in kalter verdünnter Salzsäure (CLEMO, PERKIN, *Soc.* **125**, 1807, 1811). — Öl. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig und gleichzeitigen Umsetzung mit Cyclohexanon in Eisessig bei 25—45° 9-[β-Oxy-äthyl]-1.2.3.4-tetrahydro-carbazol.

β-Truxinsäure-mono-nitrosoanilid, β-Truxin-nitrosoanilidsäure $C_{24}H_{20}O_4N_2$, Formel I. *B.* Beim Einleiten von Stickoxyden in eine Lösung von inaktiver β-Truxinanilidsäure (S. 177) in Eisessig (STOERMER, LACHMANN, *B.* **59**, 647). — Gelb. Schmilzt bei 170—175°. — Gibt beim Behandeln mit 25%iger Kalilauge β-Truxinsäure.

ζ-Truxinsäure-a-nitrosoanilid, ζ-Truxin-a-nitrosoanilidsäure $C_{24}H_{20}O_4N_2$, Formel II (R = H). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (STOERMER, KLOCKMANN, *B.* **58**, 1174). — Gelb, amorph. — Sehr unbeständig. Gibt beim Erwärmen mit Wasser ζ-Truxinsäure.



ζ-Truxinsäure-b-nitrosoanilid, ζ-Truxin-b-nitrosoanilidsäure $C_{24}H_{20}O_4N_2$, Formel III (R = H). *B.* Beim Eintragen des Natriumsalzes der ζ-Truxin-b-anilidsäure (S. 178) in mit Stickoxyden gesättigten Eisessig (STOERMER, KLOCKMANN, *B.* **58**, 1174). — Aus Eisessig durch Wasser gefällt. Zersetzt sich von 70° an unter Abgabe von Stickoxyden, färbt sich bei 130° braun und schmilzt bei ca. 190° unter Bildung von ζ-Truxinsäure-anil (Syst. Nr. 3226) und anderen Produkten. — Liefert beim Behandeln mit kalter 30%iger Kalilauge ζ-Truxinsäure.

ζ-Truxinsäure-b-methylester-a-nitrosoanilid $C_{25}H_{22}O_4N_2$, Formel II ($R = CH_3$). *B.* Beim Einleiten von Stickoxyden in eine Lösung von ζ-Truxinsäure-b-methylester-a-anilid (S. 178) in Eisessig (STOERMER, KLOCKMANN, *B.* **58**, 1175). — Beständig. Liefert beim Kochen mit 10%iger Sodalösung ζ-Truxinsäure-b-methylester (E II **9**, 682).

ζ-Truxinsäure-a-methylester-b-nitrosoanilid $C_{25}H_{22}O_4N_2$, Formel III ($R = CH_3$). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (STOERMER, KLOCKMANN, *B.* **58**, 1175). — Beständig. Liefert beim Kochen mit Sodalösung ζ-Truxinsäure-a-methylester (E II **9**, 682).

III. IV. V.

α-Truxillsäure-mono-nitrosoanilid, α-Truxill-nitrosoanilidsäure $C_{24}H_{20}O_4N_2$, Formel IV. *B.* Analog β-Truxinsäure-mono-nitrosoanilid (s. o.) (STOERMER, FRETWURST, *B.* **58**, 2725). — Liefert beim Behandeln mit 25%iger Kalilauge α-Truxillsäure.

γ-Truxillsäure-mono-nitrosoanilid, γ-Truxill-nitrosoanilidsäure $C_{24}H_{20}O_4N_2$, Formel V. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (STOERMER, FRETWURST, *B.* **58**, 2725). — Aus

Eisessig durch Wasser gefällt. Zersetzt sich bei 129—130°. — Verpufft in der Flamme. Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure γ-Truxillsäure-monoanilid, beim Behandeln mit 25%iger Kalilauge γ-Truxillsäure.

N-Nitroso-N.N'-diphenyl-harnstoff $C_{13}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (H 583). Reagiert mit Benzol unter Bildung von Diphenyl, mit β-Naphthol unter Bildung von 1-Benzolazo-naphthol-(2), mit α-Naphthol unter Bildung eines roten Produkts, das sich bald unter Schwarzfärbung zersetzt (BAMBERGER, *B.* **53**, 2319).

N.N'-Dinitroso-N.N'-diphenyl-harnstoff $C_{13}H_{10}O_3N_4 = [C_6H_5\cdot N(NO)]_2CO$. *B.* Aus N.N'-Diphenyl-harnstoff beim Einleiten von Stickoxyden in eine Lösung in Eisessig und 36-stdg. Aufbewahren bei Raumtemperatur oder beim Behandeln mit Natriumnitrit und starker Essigsäure (RYAN, O'TOOLE, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* **17** [1922/24], 145, 146, 148). — Gelbliche Nadeln. Zersetzt sich bei 103°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Wird durch siedendes Wasser zersetzt. Gibt bei weiterer Behandlung mit Stickstoffdioxyd in Eisessig N.N'-Bis-[4-nitro-phenyl]-harnstoff. Gibt mit Salpetersäure je nach den Versuchsbedingungen N.N'-Bis-[4-nitro-phenyl]-harnstoff oder N.N'-Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff.

Phenylnitrosaminoessigsäure-äthylester, N-Nitroso-N-phenyl-glycin-äthylester $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 583). Kp_{11}: 167° (PERKIN, RILEY, *Soc.* **123**, 2401).

Phenylnitrosaminoessigsäure-anilid, [N-Nitroso-N-phenyl-glycin]-anilid $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (H 583). F: 145° (MOTYLEWSKI, *Bl. Acad. polon.* [A] **1926**, 99, 100; *C.* **1926** II, 392).

Acetylbrenztraubensäure-nitrosoanilid, Acetonoxalsäure-nitrosoanilid $C_{11}H_{10}O_4N_2 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. Konstitution nach KÜSTER, ERFLE, *B.* **59**, 1016. — *B.* Durch Einw. von Isoamylnitrit und Natriumäthylat-Lösung auf Acetylbrenztraubensäure-anilid bei 0° (KÜSTER, SCHLACK, *B.* **57**, 411). — Dunkelgelbe Prismen (aus Äther). F: 138° (K., SCH.). Löslich in Äther und Alkohol sowie in Alkalien. Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine dunkelrote Färbung, die nicht in Chloroform oder Äther übergeht. — Gegen Wärme sehr empfindlich.

[4-Sulfo-3-oxy-naphthoesäure-(2)]-nitrosoanilid $C_{17}H_{12}O_6N_2S = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CO\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit und 40%iger Schwefelsäure auf [4-Sulfo-3-oxy-naphthoesäure-(2)]-anilid unter Kühlung (DZIEWONSKI, LOEWENHOF, *Bl. Acad. polon.* [A] **1927**, 535; *C.* **1928** II, 46). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bis 300°. — Geht beim Erhitzen mit verd. Essigsäure in [4-Nitroso-3-oxy-naphthoesäure-(2)]-anilid (S. 276) über.

dl-2.3-Bis-phenylnitrosamino-butan $C_{16}H_{18}O_2N_4 = [C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CH(CH_3)-]_2$. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure auf racemisches 2.3-Dianilino-butan bei 0° (MORGAN, HICKINBOTTOM, BARKER, *Pr. roy. Soc.* [A] **110**, 519; *C.* **1926** I, 2797). — Gelbliche Nadeln (aus Petroläther). F: 101°. — Geht beim Behandeln mit konz. Salzsäure und Eisessig in das Dihydrochlorid des 2.3-Bis-[4-nitroso-anilino]-butans (E II 7, 576) über.

meso-2.3-Bis-phenylnitrosamino-butan $C_{16}H_{18}O_2N_4 = [C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CH(CH_3)-]_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MORGAN, SKINNER, *Soc.* **127**, 1735; M., HICKINBOTTOM, BARKER, *Pr. roy. Soc.* [A] **110**, 520; *C.* **1926** I, 2797). — Krystalle (aus Petroläther). F: 125°. Schwerer löslich in organischen Lösungsmitteln als die dl-Form.

f) Kupplungsprodukte aus Anilin und Sauerstoffsäuren des Phosphors.

Triäthylphosphin-phenylimid $C_{12}H_{20}NP = C_6H_5\cdot N{:}P(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Triäthylphosphin und Phenylazid in kalter ätherischer Lösung in Wasserstoff-Atmosphäre (STAUDINGER, HAUSER, *Helv.* **4**, 882). — Gelbliches Öl. $Kp_{0,08}$: 116°. — Gibt beim Behandeln mit Alkohol oder Salzsäure Triäthylphosphinoxyd und Anilin. Liefert mit Kohlendioxyd Diphenylcarbodiimid und Triäthylphosphinoxyd, mit Schwefelkohlenstoff Phenylsenföl und Triäthylphosphinsulfid. Reagiert mit Diphenylketen in Benzol in Stickstoff-Atmosphäre unter Bildung von Diphenylketen-anil und Triäthylphosphinoxyd (ST., H., *Helv.* **4**, 891).

Triisoamylphosphin-phenylimid $C_{21}H_{38}NP = C_6H_5\cdot N{:}P(C_5H_{11})_3$. *B.* Aus Triisoamylphosphin und Phenylazid in Äther + Petroläther bei Zimmertemperatur (STAUDINGER, HAUSER, *Helv.* **4**, 886). — Öl. $Kp_{0,04}$: 161°. — Gibt beim Erwärmen mit Wasser Triisoamylphosphinoxyd und Anilin. Gibt mit Schwefelkohlenstoff Triisoamylphosphinsulfid und Phenylsenföl.

Phosphonoessigsäure-trianilid $C_{20}H_{20}O_2N_3P = (C_6H_5\cdot NH)_2PO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phosphonoessigsäure-trichlorid (E II 4, 976) und Anilin in Äther (NYLÉN, *B.* **57**, 1033). — Nadeln (aus Alkohol). F: 191,5—192,5° (korr.). Löslich in warmem Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

Phosphorsäure-monophenylester-monoanilid, Anilin-N-phosphonsäure-monophenylester $C_{12}H_{12}O_3NP = C_6H_5\cdot NH\cdot PO(OH)\cdot O\cdot C_6H_5$ (H 587). K-Röntgen-Absorptionsspektrum: STELLING, *Ph. Ch.* **117**, 171.

Phosphorsäure-diphenylester-anilid, Anilin-N-phosphonsäure-diphenylester $C_{18}H_{16}O_3NP$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot PO(O \cdot C_6H_5)_2$ (H 588; E I 295). *B.* Durch Umsetzung von Phosphorsäure-diphenylester-chlorid mit einer wäßr. Lösung von Anilin (AUTENRIETH, HEFNER, *B.* 58, 2156).

Cyclischer Anilin-N-phosphonsäureester des „Nitroisobutylglycerins" $C_{10}H_{13}O_6N_2P$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot P(:O){<}\genfrac{}{}{0pt}{}{O \cdot CH_2}{O \cdot CH_2}{>}C(NO_2) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus „Nitroisobutylglycerin" (E II 1, 596) und Phosphorsäure-dichlorid-anilid in Pyridin + Chloroform (ZETZSCHE, ZURBRÜGG, *Helv.* 9, 300). — Nadeln (aus Äther). F: 192—194° (Zers.). Leicht löslich in Essigester, Alkohol und Aceton, schwer in Äther und Chloroform.

Phosphorsäure-phenylester-chlorid-anilid, Anilin-N-phosphonsäure-phenylester-chlorid $C_{12}H_{11}O_2NClP = C_6H_5 \cdot NH \cdot POCl \cdot O \cdot C_6H_5$ (H 588). F: 137—139° (STELLING, *Ph. Ch.* 117, 170). K-Röntgen-Absorptionsspektrum: ST.

Phosphorsäure-dichlorid-anilid, Anilin-N-oxychlorphosphin, Anilinophosphoroxydichlorid $C_6H_6ONCl_2P = C_6H_5 \cdot NH \cdot POCl_2$ (H 589; E I 295). *Darst.* Man erhitzt Anilinhydrochlorid mit etwas mehr als 1 Mol Phosphoroxychlorid (vgl. H 589), erst auf dem Sandbad, dann unter Zusatz von etwas Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad, versetzt mit viel Petroläther und krystallisiert aus Benzol + Petroläther um (AUTENRIETH, BÖLLI, *B.* 58, 2146). — K-Röntgen-Absorptionsspektrum: STELLING, *Ph. Ch.* 117, 170. — Ist gegen kaltes Wasser ziemlich beständig; wird beim Kochen mit Wasser in Anilin, Phosphorsäure und Salzsäure gespalten (AU., B.).

Phosphorsäuredianilid, Dianilin-N-phosphinsäure $C_{12}H_{13}O_2N_2P = (C_6H_5 \cdot NH)_2PO \cdot OH$ (H 589). K-Röntgen-Absorptionsspektrum: STELLING, *Ph. Ch.* 117, 171.

Phosphorsäure-phenylester-dianilid, Dianilin-N-phosphinsäurephenylester $C_{18}H_{17}O_2N_2P = (C_6H_5 \cdot NH)_2PO \cdot O \cdot C_6H_5$ (H 589). *B.* Beim Erhitzen von Thiolphosphorsäurephenylester-dianilid (S. 314) auf 180—280° (AUTENRIETH, MEYER, *B.* 58, 846).

Phosphorsäure-o-phenylenester-diphenylamidin, o-Phenylen-N-diphenyl-phosphamidin $C_{18}H_{15}O_2N_2P = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5 \cdot N}{C_6H_5 \cdot NH}{>}P{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}{>}C_6H_4$. *B.* Bei langsamer Zugabe von etwas mehr als 6 Mol Anilin zu einer Lösung von Brenzcatechyl-phosphortrichlorid (E II 6, 786) in Benzol bei 0° und folgendem Kochen (ANSCHÜTZ, *A.* 454, 113). — Krystalle. F: 242—244° (unter geringer Zersetzung). Ziemlich schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Beständig gegen Säuren und Alkalien.

Phosphorsäure-trianilid, Trianilin-N-phosphinoxyd $C_{18}H_{18}ON_3P = (C_6H_5 \cdot NH)_3PO$ (H 590). K-Röntgen-Absorptionsspektrum: STELLING, *Ph. Ch.* 117, 171.

N-Phenyl-N'.N''-äthylen-phosphorsäuretriamid, N.N'-Äthylen-orthophosphorsäure-diamid-anilid, Anilino-P-oxo-tetrahydro-diazphospholium $C_8H_{12}ON_3P$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot P(:O){<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH \cdot CH_2}{NH \cdot CH_2}$. *B.* Beim Schütteln von Phosphorsäuredichlorid-anilid mit 3 Mol Äthylendiamin-hydrat in Wasser (AUTENRIETH, BÖLLI, *B.* 58, 2149). — Pulver. F: 232°. Fast unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln.

Trimeres Phosphorsäure-dianilid-nitril $C_{36}H_{36}N_9P_3 = [(C_6H_5 \cdot NH)_2PN]_3$. Diese Formel kommt der H 591 als Phosphorsäure-dianilid-nitril $(C_6H_5 \cdot NH)_2PN$ beschriebenen Verbindung zu; das Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch in Eisessig bestimmt (SCHENCK, *B.* 60, 160). — Sehr schwer löslich in geschmolzenem Campher.

Tetrameres Phosphorsäure-dianilid-nitril $C_{48}H_{48}N_{12}P_4 = [(C_6H_5 \cdot NH)_2PN]_4$. Das Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch in Benzol bestimmt (SCHENCK, *B.* 60, 160). — *B.* Bei der Umsetzung von Tetraphosphornitrilchlorid $(PNCl_2)_4$ mit Anilin in siedendem Benzol (SCH., RÖMER, *B.* 57, 134). — Krystalle (aus Eisessig). F: 244° (SCH.).

„P.P'-Dianilino-P.P'-dioxo-tetrahydro-tetrazdiphosphinium" $C_{12}H_{16}O_2N_6P_2$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot P(:O){<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH \cdot NH}{NH \cdot NH}{>}P(:O) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* In geringer Menge bei der Umsetzung von Phosphorsäure-dichlorid-anilid mit 3 Mol Hydrazinhydrat in Wasser unter Eiskühlung (AUTENRIETH, BÖLLI, *B.* 58, 2149). — Mikroskopische Prismen (aus verd. Alkohol). F: 208—210°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

Thiophosphorsäure-O-phenylester-chlorid-anilid $C_{12}H_{11}ONClSP = C_6H_5 \cdot NH \cdot PSCl \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* s. S. 314 bei Thiolphosphorsäure-phenylester-dianilid. — Krystalle (aus Alkohol). F: 153° (AUTENRIETH, MEYER, *B.* 58, 845). Schwer löslich in Benzol.

Thiophosphorsäure-O-phenylester-dianilid $C_{18}H_{17}ON_2SP = (C_6H_5 \cdot NH)_2PS \cdot O \cdot C_6H_5$ (H 592). *B.* s. im folgenden Artikel (vgl. AUTENRIETH, MEYER, *B.* 58, 845).

Hydrat des Thiophosphorsäure-O-phenylester-dianilids, Thiolphosphorsäure-phenylester-dianilid $C_{18}H_{19}O_2N_2SP = (C_6H_5 \cdot NH)_2P(OH)(SH) \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Das Natriumsalz entsteht neben geringeren Mengen Thiophosphorsäure-O-phenylester-chlorid-anilid und Thiophosphorsäure-O-phenylester-dianilid (S. 313) bei langsamem Zusatz von 1 Mol Anilin zu einer Suspension von Thiophosphorsäure-O-phenylester-dichlorid (E II 6, 167) in überschüssiger 10%iger Natronlauge (AUTENRIETH, MEYER, *B.* 58, 845). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 155°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und Chloroform. Leicht löslich in verd. Alkalien, Sodalösung und Ammoniak. Läßt sich gegen Phenolphthalein als einbasische Säure titrieren. — Spaltet von 180° an langsam Schwefelwasserstoff ab unter Bildung von Phosphorsäure-O-phenylester-dianilid. Gibt beim Behandeln mit Jod in verd. Natronlauge Disulfiddiphosphorsäure-diphenylester-dianilid (s. u.) und Anilin. — Natriumsalz. Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser.

Disulfiddiphosphorsäure-diphenylester-dianilid $C_{24}H_{22}O_4N_2S_2P_2 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot PO(O \cdot C_6H_5) \cdot S—]_2$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Naphthalin bestimmt. — *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Stäbchen oder Nadeln (aus Alkohol oder Methanol). F: 165° (AUTENRIETH, MEYER, *B.* 58, 846). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin und kaltem Alkohol, etwas leichter in heißem Benzol und Chloroform. [BÄRMANN]

Substitutionsprodukte des Anilins.

a) Fluor-Derivate.

2-Fluor-anilin, o-Fluor-anilin $C_6H_6NF = C_6H_4F \cdot NH_2$ (E I 296). *B.* Durch Reduktion von 2-Fluor-1-nitro-benzol mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure (SCHIEMANN, PILLARSKY, *B.* 62, 3041). — Kp_{11}: 58°; Kp_{757}: 174,5—176° (SCH., P.). $D^{21,1}$: 1,1513 (SWARTS, *J. Chim. phys.* 20, 60). $n_{\alpha}^{21,1}$: 1,5345; $n_{D}^{21,1}$: 1,5403; $n_{\beta}^{21,1}$: 1,5558; $n_{\gamma}^{21,1}$: 1,5700 (SWARTS). Ist mit Wasserdampf flüchtig (SCH., P.).

3-Fluor-anilin, m-Fluor-anilin $C_6H_6NF = C_6H_4F \cdot NH_2$ (H 597; E I 297). *B.* Durch Reduktion von 3-Fluor-1-nitro-benzol mit Eisen und Salzsäure (DE CRAUW, *R.* 48, 1062). — Kp: 187—189° (INGOLD, VASS, *Soc.* 1928, 421). $D^{15,8}$: 1,1602 (SWARTS, *J. Chim. phys.* 20, 60). $n_{\alpha}^{15,8}$: 1,5414; $n_{D}^{15,8}$: 1,5474; $n_{\beta}^{15,8}$: 1,5616; $n_{\gamma}^{15,8}$: 1,5771 (Sw.).

Essigsäure-[3-fluor-anilid], 3-Fluor-acetanilid $C_8H_8ONF = C_6H_4F \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (E I 297). *B.* Aus 3-Fluor-anilin und Acetanhydrid in Benzol (DE CRAUW, *R.* 48, 1062). — Rhomben oder Nadeln. F: 84° (DE CR.), 83° (INGOLD, VASS, *Soc.* 1928, 421). — Verbindungen, die bei der Chlorierung mit Chlor oder Chlorkalk entstehen, s. S. 333, 338.

4-Fluor-anilin, p-Fluor-anilin $C_6H_6NF = C_6H_4F \cdot NH_2$ (H 597; E I 297). Zur Bildung durch Reduktion von 4-Fluor-1-nitro-benzol mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure (H 597) oder mit Eisenfeilspänen (E I 297) vgl. SCHIEMANN, PILLARSKY, *B.* 62, 3041. — Kp_{757}: 180,5—182,5°; Kp_{767}: 184—186° (SCH., P.). D_4^{20}: 1,1725; D_4^{25}: 1,1690 (SCH., P., *B.* 62, 3038, 3041); $D^{25,3}$: 1,1524 (SWARTS, *J. Chim. phys.* 20, 60). n_{α}^{20}: 1,5362; n_{D}^{20}: 1,5395; n_{β}^{20}: 1,5608; n_{γ}^{20}: 1,5734 (SCH., P.); $n_{\alpha}^{25,3}$: 1,5300; $n_{\beta}^{25,3}$: 1,5516; $n_{\gamma}^{25,3}$: 1,5653 (Sw.). — Pikrat $C_6H_6NF + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Färbt sich bei 198° dunkel und zersetzt sich bei 214° (SCH., P., *B.* 62, 3041). Verpufft beim Erwärmen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol in der Wärme, in Methanol und Aceton in der Kälte, unlöslich in Äther und Petroläther.

Benzoesäure-[4-fluor-anilid] $C_{13}H_{10}ONF = C_6H_4F \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Fluor-anilin, Benzoylchlorid und Natronlauge (SCHIEMANN, PILLARSKY, *B.* 62, 3041). — Nadeln (aus Alkohol). F: 185°.

4-Nitro-benzoesäure-[4-fluor-anilid] $C_{13}H_9O_3N_2F = C_6H_4F \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 180,5° (korr.) (SCHIEMANN, PILLARSKY, *B.* 62, 3041).

2.5-Difluor-anilin $C_6H_5NF_2 = C_6H_3F_2 \cdot NH_2$ (E I 297). $D^{18,1}$: 1,2880 (SWARTS, *J. Chim. phys.* 20, 60). $n_{\alpha}^{18,1}$: 1,5107; $n_{D}^{18,1}$: 1,5145; $n_{\beta}^{18,1}$: 1,5298; $n_{\gamma}^{18,1}$: 1,5424.

b) Chlor-Derivate.

2-Chlor-anilin, o-Chlor-anilin $C_6H_6NCl = C_6H_4Cl \cdot NH_2$ (H 597; E I 297). *B.* Aus 2-Chlor-1-nitro-benzol bei der Hydrierung mit 3 Mol Wasserstoff in Gegenwart von Platinoxyd in Alkohol oder anderen Lösungsmitteln unter 2,5—3 Atm. Druck (ADAMS, COHEN, REES, *Am. Soc.* 49, 1095), bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (vgl. H 597) (HODGSON, *J. Soc. Dyers*

Col. **42**, 78; *C.* **1926** I, 3575) oder mit Eisen und Salzsäure (SIDGWICK, RUBIE, *Soc.* **119**, 1013; BASHIOUM, POWERS, *Ind. eng. Chem.* **15**, 408; *C.* **1923** III, 614). Neben anderen Produkten beim Kochen von 2-Chlor-1-nitro-benzol mit Natriumsulfid und Natronlauge (HODGSON, WILSON, *Soc.* **127**, 441), mit Kaliumhydrosulfid und Alkohol (H., W., *Soc.* **127**, 442) oder mit Natriumalkoholaten in Benzol (SUTER, DAINS, *Am. Soc.* **50**, 2738). — *Darst.* Durch Erhitzen von o-Dichlor-benzol mit alkoh. Ammoniak bei Gegenwart von Kupfer und Kupfer(I)-chlorid oder anderen Kupferverbindungen auf 150—250° (HALE, CHENEY, Dow Chem. Comp., A. P. 1729775 [1929]). Trennung von 4-Chlor-anilin durch Destillation mit Wasserdampf in Gegenwart von Salzsäure (BASHIOUM, POWERS, *Ind. eng. Chem.* **15**, 407, 408; *C.* **1923** III, 614).

E: —2,1° (SIDGWICK, RUBIE, *Soc.* **119**, 1013). Dampfdruck bei 100°: 19,5 mm (SI., RUB., *Soc.* **119**, 1023). $D_4^{21,5}$: 1,2114 (v. AUWERS, KRAUL, *Ph. Ch.* **116**, 458). Schmelzwärme: 2,84 kcal/Mol (SI., RUB., *Soc.* **119**, 1020). $n_\alpha^{21,5}$: 1,5813; $n_{587,56}^{21,5}$: 1,5881; $n_\beta^{21,5}$: 1,6052; $n_\gamma^{21,5}$: 1,6210 (v. AU., KR.). Tesla-Luminescenzspektrum: RUSSELL, STEWART, *Soc.* **1929**, 2436. Löslichkeitskurve in Wasser: SI., RUB., *Soc.* **119**, 1017. Thermische Analyse des binären Systems mit Benzol (Eutektikum bei —25° und 68,5 Gew.-% 2-Chlor-anilin): SI., RUB., *Soc.* **119**, 1015, 1019. Lösungswärme in Benzol: SI., RUB., *Soc.* **119**, 1021, 1023. Aciditätskonstante k_w/k_b bei 15°: $1,68\times10^{-3}$ (aus der Zersetzungsgeschwindigkeit von Diazoessigester) (BRÖNSTED, DUUS, *Ph. Ch.* **117**, 305); bei ca. 19°: $2,5\times10^{-3}$ (potentiometrisch bestimmt) (BR., D., *Ph. Ch.* **117**, 302); bei 25°: $2,71\times10^{-3}$ (aus dem Verteilungskoeffizienten zwischen Wasser und Benzol) (WILLIAMS, SOPER, *Soc.* **1930**, 2470). Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b bei 25°: $2,3\times10^{-12}$ (potentiometrisch bestimmt) (MYRBÄCK, *H.* **158**, 261). Aciditätskonstante in 50%igem Methanol bei 21°: $5,9\times10^{-3}$ (KUHN, WASSERMANN, *Helv.* **11**, 28). Potentiometrische Titration mit Salzsäure, Schwefelsäure und Überchlorsäure in Eisessig: HALL, WERNER, *Am. Soc.* **50**, 2370, 2377, 2380. Einfluß auf die Geschwindigkeit der Zersetzung von Nitramid: BR., D., *Ph. Ch.* **117**, 307, 308.

Zur Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung vgl. FRANCIS, *Am. Soc.* **47**, 2594; **48**, 1633. Geschwindigkeit der Diazotierung in salzsaurer Lösung bei 0°: BÖESEKEN, BRANDSMA, SCHOUTISSEN, *Versl. Akad. Amsterdam* **28**, 945; *C.* **1920** III, 617. Liefert beim Erhitzen mit Schwefel auf 180—200° 3.3′-Dichlor-4.4′-diamino-diphenylsulfid, 3.3′-Dichlor-4.4′-diamino-diphenyldisulfid, 5-Chlor-4-amino-phenthiazin (?) (Syst. Nr. 4344), 2-Chlor-anilin-hydrochlorid und andere Produkte (HODGSON, *J. Soc. Dyers Col.* **42**, 79; *C.* **1926** I, 3575). Das Hydrochlorid gibt mit Dischwefeldichlorid S_2Cl_2 bei 50—80° eine Verbindung der Formel I oder II (Syst. Nr. 4401)[1]) (CASSELLA & Co., D.R.P. 360690; *C.* **1923** II, 190; *Frdl.* **14**, 910). 2-Chlor-anilin liefert beim Behandeln mit 1 Mol Quecksilber(II)-acetat in schwach essigsaurem verdünntem Alkohol 6-Chlor-2-acetoxymercuri-anilin (Syst. Nr. 2355) und wenig 2-Chlor-x-acetoxymercuri-anilin vom Schmelzpunkt 143°, mit 2 Mol in schwach essigsaurer wäßriger Lösung 6-Chlor-2.4-bis-acetoxymercuri-anilin und mit 3 Mol in schwach essigsaurem verdünntem Alkohol 6-Chlor-3.4-bis-acetoxymercuri-anilin (VECCHIOTTI, MICHETTI, *G.* **55**, 378, 380). Geschwindigkeit der Reaktionen mit 4-Chlor-1.3-dinitrobenzol und mit 2-Chlor-1.3.5-trinitro-benzol in Alkohol bei 7° bzw. 81,8°: LINKE, *B.* **56**, 851; mit Benzylchlorid in Alkohol bei 40°: PEACOCK, *Soc.* **125**, 1979. Gleichgewicht der Reaktion mit Formaldehyd in wäßr. Lösung (vgl. H 598): MYRBÄCK, *H.* **158**, 287. Zur Reaktion mit Lactose vgl. M., *H.* **158**, 293. Liefert beim Erhitzen mit 1 Mol Phenylsenföl auf dem Wasserbad, Zufügen von ca. 60%iger Schwefelsäure und Destillieren mit Wasserdampf 2-Chlor-phenylsenföl (S. 318) (CHATTAWAY, HARDY, WATTS, *Soc.* **125**, 1553). — Giftwirkung auf Insektenlarven (Agriotes): TATTERSFIELD, ROBERTS, *J. agric. Sci.* **10** II, 208; *C.* **1921** I, 232. — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 383903, 386054, 390627, 390666, 391984, 393267, 393722, 395917, 422468; *Frdl.* **14**, 1006—1014, 1022, 1032; **15**, 905; I. G. Farbenind., D.R.P. 442034, 442607, 446541; *Frdl.* **15**, 901, 908, 928.

Hydrochlorid $C_6H_6NCl + HCl$. Rhombisch-pyramidale Krystalle (aus Wasser oder 96%igem Alkohol) (RIES, *Z. Kr.* **58**, 349). Schmilzt im geschlossenen Rohr bei 235° (HODGSON, *J. Soc. Dyers Col.* **42**, 79; *C.* **1926** I, 3575). D^{18}: 1,505 (R.). — Hydrobromid $C_6H_6NCl + HBr$. Rhombisch-pyramidale Krystalle (aus Wasser oder 96%igem Alkohol) (RIES, *Z. Kr.* **58**, 349). D^{17}: 1,773. — Hydrojodid $C_6H_6NCl + HI$. Existiert in zwei Modifikationen: die metastabile Form (durchsichtige, rhombisch-bipyramidale Krystalle; $D^{16,5}$: 1,943; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol) geht bei Raumtemperatur nach 1—2 Tagen in die stabile Form (undurchsichtige, rhombisch-bipyramidale Krystalle) über (R., *Z. Kr.* **58**, 350). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_6H_6NCl + C_6H_3O_6N_3$. Orangefarben. F: 134,5° (HERTEL, *A.* **451**, 193). — Verbindung mit 2.6-Dinitro-phenol $C_6H_6NCl + C_6H_4O_5N_2$. Rot. F: 41° (HE., *A.* **451**, 187). — Pikrat $C_6H_6NCl + C_6H_3O_7N_3$. Gelb. F: 134° (HE., *B.* **57**, 1561; *A.* **451**, 187). — Dichloracetat $C_6H_6NCl + C_2H_2O_2Cl_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 69°

[1]) Vgl. dazu S. 55 Anm.

bis 70° (WHEELER, JENNINGS, *Am. Soc.* **49**, 1092). Elektrische Leitfähigkeit in absolutem und in wasserhaltigem Alkohol und Methanol bei 25°: GOLDSCHMIDT, MATHIESEN, *Ph. Ch.* **119**, 442, 456. — Trichloracetat $C_6H_6NCl + C_2HO_2Cl_3$. Tafeln (aus Alkohol). F: 120° (WH., J., *Am. Soc.* **49**, 1092). — α.α.β-Trichlor-butyrat. Elektrische Leitfähigkeit in absolutem und in wasserhaltigem Alkohol bei 25°: G., M., *Ph. Ch.* **119**, 442. — Salz der Benzolsulfonsäure $C_6H_6NCl + C_6H_6O_3S$. F: 204° (korr.) (KEYWORTH, *J. Soc. chem. Ind.* **48**, 342 T; **46**, 20 T; *C.* **1925** I, 486; **1927** I, 1437). Sehr leicht löslich in Wasser. — Salz der 3-Nitro-benzolsulfonsäure-(1) $C_6H_6NCl + C_6H_5O_5NS$. Nadeln (aus Wasser). F: 204° (korr.) (K., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 20 T; *C.* **1927** I, 1437). 100 g bei 15° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 1,35 g. Leicht löslich in heißem Alkohol. — Salz der 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) $C_6H_6NCl + C_7H_7O_5NS$. Gelbliche Nadeln. Wird bei 220° dunkel und schmilzt bis 234° (korr.; Zers.) (K., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 398 T; *C.* **1927** II, 2597). 100 g bei 14° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,36 g. Leicht löslich in heißem Alkohol. — Salz der 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4) $C_6H_6NCl + C_7H_7O_5NS$. Gelbliche Nadeln. F: 214—215° (korr.) (K., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 398 T; *C.* **1927** II, 2597). 100 g bei 15° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,83 g. Leicht löslich in heißem Alkohol. — Salz der Naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_6H_6NCl + C_{10}H_8O_3S$. Krystalle (aus Wasser). F: 237° (korr.) (FORSTER, K., *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 301 T; *C.* **1924** II, 2582). 100 g bei 15° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,49 g. — Salz der Naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_6H_6NCl + C_{10}H_8O_3S$. Nadeln. F: 214° (korr.) (F., K., *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 301 T; *C.* **1924** II, 2582). 100 g bei 15° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,35 g. — Salz der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6). Gelbliche Blättchen. F: 225° (korr.) (F., K., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 29 T; *C.* **1927** I, 1676). 100 g Wasser lösen bei 18° 0,68 g. — Salz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6). Gelbliche Nadeln (F., K., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 29 T). — Salz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8). Nadeln. F: 255° (korr.) (F., K., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 29 T). 100 g Wasser lösen bei 20° 8,4 g.

N.N-Dimethyl-2-chlor-anilin, 2-Chlor-dimethylanilin $C_8H_{10}NCl = C_6H_4Cl \cdot N(CH_3)_2$ (H 599; E I 298). *B.* Aus Dimethylanilin beim Behandeln mit Chlor in Sodalösung, neben 4-Chlor-dimethylanilin (TISCHTSCHENKO, Ж. **60**, 161; *C.* **1928** II, 767), oder mit Chlor oder Natriumchlorat in Salzsäure, neben 2.4-Dichlor-dimethylanilin (CASSELLA & Co., D.R.P. 453427; *C.* **1928** I, 2309; *Frdl.* **16**, 365). Bei der Reduktion von 3-Chlor-4-dimethylamino-phenyljodidchlorid (S. 363) mit Zink in 20%iger Salzsäure unter Eiskühlung (SACHS, LEOPOLD, *M.* **43**, 53). — Kp: 207,5—208,5° (LEY, PFEIFFER, *B.* **54**, 378). D_4^{20}: 1,1067 (LEY, PF.). n_α^{20}: 1,5472; n_D^{20}: 1,5528; n_β^{20}: 1,5678; n_γ^{20}: 1,5813 (LEY, PF.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: LEY, PF., *B.* **54**, 365. — Gibt beim Behandeln mit Tetranitromethan in Gegenwart von Pyridin in Alkohol, zuletzt auf dem Wasserbad, N-Nitroso-N-methyl-2-chlor-anilin (S. 319) (SCHMIDT, FISCHER, *B.* **53**, 1540). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol. Braune Tafeln. F: 110—111° (LEY, PF., *B.* **54**, 378). Die Lösung in Chloroform ist hellbraun.

N-Äthyl-2-chlor-anilin $C_8H_{10}NCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Chlor-anilin und Diäthylsulfat (SUTER, DAINS, *Am. Soc.* **50**, 2737). Beim Erhitzen von α-[2-Chlor-anilino]-propionsäure auf über 165° (S., D., *Am. Soc.* **50**, 2737). — Öl. Kp_{726}: 219° (korr.). D_4^{25}: 1,104; D_4^{35}: 1,0911. — Hydrochlorid. F: 138—139°.

N-Phenyl-2-chlor-anilin, 2-Chlor-diphenylamin $C_{12}H_{10}NCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 2'-Chlor-diphenylamin-carbonsäure-(2) auf 300—320° (CHAPMAN, *Soc.* **127**, 1997). — Blaßgelbes Öl. Kp_{753}: 300—303°.

N-[β-Oxy-äthyl]-2-chlor-anilin, β-[2-Chlor-anilino]-äthylalkohol $C_8H_{10}ONCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 2-Chlor-carbanilsäure-[β-chlor-äthylester] (S. 318) mit 5 Mol 20%iger Natronlauge oder besser mit 4 Mol alkoh. Alkalilauge auf dem Wasserbad (ADAMS, SEGUR, *Am. Soc.* **45**, 788, 789). — Strohgelbes Öl. Kp_3: 148—152°. D_{20}^{25}: 1,2576. n_D^{20}: 1,5185.

N-[γ-Oxy-propyl]-2-chlor-anilin, γ-[2-Chlor-anilino]-propylalkohol $C_9H_{12}ONCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Chlor-carbanilsäure-[γ-chlor-propylester] (S. 318) mit 4 Mol alkoh. Kalilauge auf dem Dampfbad (PIERCE, ADAMS, *Am. Soc.* **45**, 794). — Strohgelbes Öl. $Kp_{3,5}$: 151,5°. D_{20}^{20}: 1,200. n_D^{20}: 1,574. — Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Dunkelfärbung.

N-[α-Brom-benzyl]-2-chlor-anilin $C_{13}H_{11}NClBr = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CHBr \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoesäure-[α-brom-benzylester] und 2-Chlor-anilin (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* **43**, 657). — Gelb. — Wird durch Wasser hydrolysiert. Liefert beim Behandeln mit 20%iger Natronlauge N-Benzyliden-2-chlor-anilin.

N-Benzyliden-2-chlor-anilin, Benzaldehyd-[2-chlor-anil] $C_{13}H_{10}NCl = C_6H_4Cl \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ (E I 298). *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. — F: 54° (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* **43**, 657).

N-[2.4-Dinitro-benzyliden]-2-chlor-anilin, 2.4-Dinitro-benzaldehyd-[2-chlor-anil] $C_{13}H_8O_4N_3Cl = C_6H_4Cl \cdot N:CH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Bei der Umsetzung von 2.4-Dinitro-benzaldehyd mit 2-Chlor-anilin in siedendem Alkohol (DOWNEY, LOWY, *Am. Soc.* **45**, 1062) bei Gegenwart von einigen Tropfen Eisessig (BENNETT, PRATT, *Soc.* **1929**, 1466). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol, Aceton oder Benzol). F: 167,5° (D., L.), 164,5° (B., PR.). Unlöslich in Wasser (D., L.). — Wird durch verd. Salzsäure hydrolysiert (D., L.).

N-[2.4.6-Trinitro-benzyliden]-2-chlor-anilin, 2.4.6-Trinitro-benzaldehyd-[2-chlor-anil] $C_{13}H_7O_6N_4Cl = C_6H_4Cl \cdot N:CH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-benzaldehyd und 2-Chlor-anilin in kaltem Eisessig (LOWY, BALDWIN, *Am. Soc.* **43**, 1962). — Gelbe, lichtempfindliche Krystalle (aus Aceton). F: 187°. Löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser. — Wird durch verd. Salzsäure hydrolysiert.

Acetylaceton-mono-[2-chlor-anil] $C_{11}H_{12}ONCl = C_6H_4Cl \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Kochen von 1 Mol 2-Chlor-anilin mit 1 Mol Acetylaceton (ROBERTS, TURNER, *Soc.* **1927**, 1842). — Tafeln (aus Petroläther). F: 66—67°.

5-Jod-vanillin-[2-chlor-anil] $C_{14}H_{11}O_2NClI = C_6H_4Cl \cdot N:CH \cdot C_6H_2I(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Jod-vanillin und 2-Chloranilin in Alkohol (HANN, *J. Washington Acad.* **14**, 82; *C.* **1924** I, 2110). — Gelbbraune Krystalle (aus Alkohol). Sintert bei 138° und schmilzt bei 143°.

Essigsäure-[2-chlor-anilid], 2-Chlor-acetanilid $C_8H_8ONCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 599; E I 299). Zur Bildung aus 2-Chlor-anilin durch Erhitzen mit Eisessig (H 599) vgl. SIDGWICK, RUBIE, *Soc.* **119**, 1013. Trennung von 4-Chlor-acetanilid durch Sublimation: ORTON, BRADFIELD, *Soc.* **1927**, 986, 992. — E: 86,8° (OR., OWEN, *Soc.* **125**, 767); F: 86,7° (SI., R., *Soc.* **119**, 1014). Sublimiert bei ca. 50—60° (OR., BR., *Soc.* **1927**, 992). Dampfdruck bei 100°: 0,944 mm (SI., R., *Soc.* **119**, 1023). Schmelzwärme: 6,04 kcal/Mol (SI., R., *Soc.* **119**, 1020). Fast unlöslich in Wasser und Alkalien (OR., BR., *Soc.* **1927**, 993). Löslichkeitskurven in Wasser und in Benzol: SI., R., *Soc.* **119**, 1015, 1017, 1019. Zur Schmelzkurve von Gemischen mit 4-Chlor-acetanilid (H 599) vgl. OR., OWEN, *Soc.* **125**, 766. Lösungswärme in Benzol: SI., R., *Soc.* **119**, 1021, 1023. — Zur Geschwindigkeit der Einw. von Chlor in 40%iger Essigsäure bei Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 18° vgl. OR., SOPER, WILLIAMS, *Soc.* **1928**, 1000. — Einfluß auf den Schwefelstoffwechsel des Hundes: COOMBS, HELE, *Biochem. J.* **20**, 609, 611.

Chloressigsäure-[2-chlor-anilid] $C_8H_7ONCl_2 = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$ (H 600; E I 299). Zur Reizwirkung auf die Haut von Menschen (vgl. H 600) und Hunden vgl. HANZLIK, TARR, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **14**, 226; *C.* **1920** I, 510.

N.N-Diacetyl-2-chlor-anilin, N-[2-Chlor-phenyl]-diacetamid $C_{10}H_{10}O_2NCl = C_6H_4Cl \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 2-Chlor-anilin mit 4 Mol Acetanhydrid (RAIFORD, TAFT, LANKELMA, *Am. Soc.* **46**, 2052). — F: 86—87° (R., T., L., *Am. Soc.* **46**, 2056).

β-Chlor-propionsäure-[2-chlor-anilid] $C_9H_9ONCl_2 = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Kochen von β-Chlor-propionylchlorid mit 2 Mol 2-Chlor-anilin in Aceton (MAYER, VAN ZÜTPHEN, PHILIPPS, *B.* **60**, 860). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 86°. — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid 8-Chlor-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin.

β-Chlor-buttersäure-[2-chlor-anilid] $C_{10}H_{11}ONCl_2 = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MAYER, VAN ZÜTPHEN, PHILIPPS, *B.* **60**, 860). — Krystalle (aus Äther). F: 83°. — Verhält sich beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid analog der vorangehenden Verbindung.

4-Nitro-benzoesäure-[2-chlor-anilid] $C_{13}H_9O_3N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Kochen von 2-Chlor-anilin mit 4-Nitro-benzoesäure in Gegenwart von Phosphortrichlorid in Toluol oder Xylol (HELLER, *J. pr.* [2] **121**, 197). — Nadeln (aus Alkohol + Eisessig). F: 160°.

Benzoesäure-[phenyl-(2-chlor-phenyl)-amid], N-Benzoyl-2-chlor-diphenylamin $C_{19}H_{14}ONCl = C_6H_4Cl \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Chlor-diphenylamin mit Benzoylchlorid (CHAPMAN, *Soc.* **127**, 1997). — Krystalle (aus Alkohol). F: 95—96°.

N-[2-Chlor-phenyl]-benziminophenyläther $C_{19}H_{14}ONCl = C_6H_4Cl \cdot N:C(C_6H_5) \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von Phenolnatrium in absol. Alkohol mit einer äther. Lösung von Benzoesäure-[2-chlor-phenylimid]-chlorid in Wasserstoff-Atmosphäre (CHAPMAN, *Soc.* **1927**, 1746). — Prismen (aus Alkohol). F: 65—66°. — Liefert beim Erhitzen auf 280—310° N-Benzoyl-2-chlor-diphenylamin; Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 267° und 270°: CH., *Soc.* **1927**, 1750. — Sulfat. Unlöslich in Äther (CH., *Soc.* **1927**, 1749).

N-[2-Chlor-phenyl]-benzimino-[2.4.6-trichlor-phenyläther] $C_{19}H_{11}ONCl_4 = C_6H_4Cl \cdot N:C(C_6H_5) \cdot O \cdot C_6H_2Cl_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (CHAPMAN, *Soc.* **1929**, 570). — Tafeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 99—100°. — Liefert beim Erhitzen auf 250—270° 2.4.6.2'-Tetrachlor-N-benzoyl-diphenylamin (S. 339).

Benzoesäure-[2-chlor-phenylimid]-chlorid, N-[2-Chlor-phenyl]-benzimidchlorid $C_{13}H_9NCl_2 = C_6H_4Cl \cdot N:CCl \cdot C_6H_5$. Kp_{10}: 204° (CHAPMAN, *Soc.* **1927**, 1746).

Bernsteinsäure-bis-[2-chlor-anilid], N.N'-Bis-[2-chlor-phenyl]-succinamid $C_{16}H_{14}O_2N_2Cl_2$ = $[C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2—]_2$. *B.* Beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit 2 Mol 2-Chlor-anilin auf 180° (SANNA, REPETTO, *G.* 57, 777). — Nadeln (aus Alkohol). F: 202° (Zers.). Unlöslich in Wasser, Benzol, Toluol und Äther. Löst sich unzersetzt in Schwefelsäure und Salpetersäure.

Phthalsäure-mono-[2-chlor-anilid] $C_{14}H_{10}O_3NCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid und 2-Chlor-anilin in Chloroform (SHERRILL, SCHAEFFER, SHOYER, *Am. Soc.* 50, 484). — Nadeln (aus Chloroform oder Benzol). F: 147—148°; zersetzt sich bei 155°. Löslich in Äther und Chloroform.

2-Chlor-carbanilsäure-[β-chlor-äthylester] $C_9H_9O_2NCl_2 = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Behandeln von Chlorameisensäure-[β-chlor-äthylester] mit 2 Mol 2-Chlor-anilin in Benzol (ADAMS, SEGUR, *Am. Soc.* 45, 787). — Nadeln (aus Benzol). F: 56,5—57°. — Gibt beim Kochen mit 1,5 Mol wäßr. Natronlauge 3-[2-Chlor-phenyl]-oxazolidon-(2) und sehr wenig N-[β-Oxy-äthyl]-2-chlor-anilin, mit 4—5 Mol wäßriger oder alkoholischer Lauge entsteht letzteres als Hauptprodukt.

2-Chlor-carbanilsäure-[γ-chlor-propylester] $C_{10}H_{11}O_2NCl_2 = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Behandeln einer Suspension von 2-Chlor-anilin in Wasser mit Chlorameisensäure-[γ-chlor-propylester] (PIERCE, ADAMS, *Am. Soc.* 45, 792). — Strohgelbes Öl. $Kp_{3,5}$: 178,5°. D_{20}^{20}: 1,310. n_D^{20}: 1,546. — Gibt beim Kochen mit 1 Mol alkoh. Kalilauge hauptsächlich 3-[2-Chlor-phenyl]-2-oxo-3.4.5.6-tetrahydro-1.3-oxazin, mit 4 Mol alkoh. Kalilauge hauptsächlich N-[γ-Oxy-propyl]-2-chlor-anilin.

2-Chlor-carbanilsäure-butylester $C_{11}H_{14}O_2NCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 2-Chlor-anilin mit 1 Mol Chlorameisensäure-butylester in Äther bei Gegenwart von 1 Mol Pyridin (CHATTAWAY, SAERENS, *Soc.* 117, 709, 710). — Öl. Kp_{60}: 235—240°.

N-Äthyl-N'-[2-chlor-phenyl]-harnstoff $C_9H_{11}ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Chlor-anilin und Äthylisocyanat in Äther (KNIPHORST, *R.* 44, 712 Anm.). — F: 134°. Leicht löslich in Aceton, siedendem Alkohol, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser. — Gibt beim Behandeln mit absoluter Salpetersäure, zunächst bei —15°, zuletzt bei Raumtemperatur, N-Nitro-N-äthyl-N'-[6-chlor-2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff (K., *R.* 44, 712).

[2-Chlor-phenyl]-thioharnstoff $C_7H_7N_2ClS = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf 2-Chlor-phenylsenföl bei 15° (DYSON, GEORGE, HUNTER, *Soc.* 1926, 3042). — Nadeln. F: 146—146,5° (korr.) (D., G., *Soc.* 125, 1705). Leicht löslich in Alkohol (D., G.).

N-Phenyl-N'-[2-chlor-phenyl]-thioharnstoff $C_{13}H_{11}N_2ClS = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 601). Krystalle (aus Alkohol). F: 156° (OTTERBACHER, WHITMORE, *Am. Soc.* 51, 1910), 158° (WILLARD, JONES, *Am. Soc.* 62 [1940], 2876).

N.N'-Bis-[2-chlor-phenyl]-thioharnstoff $C_{13}H_{10}N_2Cl_2S = (C_6H_4Cl \cdot NH)_2CS$ (H 601; E I 300). *B.* Aus 2-Chlor-anilin und Schwefelkohlenstoff (vgl. H 601; E I 300) in Gegenwart von Frankonit oder aktiver Kohle (Chem. Fabr. SCHERING, EMDE, REBNER, D.R.P. 381351; *C.* 1924 I, 1445; *Frdl.* 14, 356) oder von Schwefeldichlorid SCl_2 (SNEDKER, *J. Soc. chem. Ind.* 44, 76 T; *C.* 1925 I, 1707). Aus 2-Chlor-anilin und 2-Chlor-phenylsenföl in Chloroform (DYSON, GEORGE, HUNTER, *Soc.* 1926, 3042). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 129° (D., G., H.), 128—129° (korr.) (D., G., *Soc.* 125, 1706), 127—128° (NAUNTON, *J. Soc. chem. Ind.* 45, 377 T; *C.* 1927 I, 368). — Verhalten als Vulkanisationsbeschleuniger: N., *J. Soc. chem. Ind.* 45, 380 T.

N-Äthyl-N'-phenyl-N-[2-chlor-phenyl]-harnstoff $C_{15}H_{15}ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Äthyl-2-chlor-anilin und Phenylisocyanat (SUTER, DAINS, *Am. Soc.* 50, 2737). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144°.

2-Chlor-phenylisothiocyanat, 2-Chlor-phenylsenföl $C_7H_4NClS = C_6H_4Cl \cdot N:CS$ (H 601). *B.* Bei der Umsetzung äquimolekularer Mengen 2-Chlor-anilin und Thiophosgen in Wasser (DYSON, GEORGE, *Soc.* 125, 1702, 1705) oder in Wasser + Chloroform (D., G., HUNTER, *Soc.* 1926, 3042). Beim Erhitzen von 2-Chlor-anilin mit 1 Mol Phenylsenföl auf dem Wasserbad, Zufügen von ca. 60%iger Schwefelsäure und Destillieren mit Wasserdampf (CHATTAWAY, HARDY, WATTS, *Soc.* 125, 1553). — Kp_{760}: 260—262° (D., G., HU.; D., G.). — Riecht durchdringend und reizt zu Tränen (D., G., HU.). Antiseptische Wirkung: DYSON, *Perfum. essent. Oil Rec.* 20, 3; *C.* 1929 I, 2249.

α-[2-Chlor-anilino]-propionsäure $C_9H_{10}O_2NCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 2-Chlor-1-nitro-benzol mit Natriumpropylat und Propylalkohol in Benzol, neben 2-Chlor-anilin (SUTER, DAINS, *Am. Soc.* 50, 2736). Beim Kochen von 2-Chlor-anilin mit α-Brom-propionsäure in Wasser (S., D., *Am. Soc.* 50, 2737). — Nadeln (aus Wasser). F: 150°. Löslich in organischen Lösungsmitteln außer kaltem Benzol. 100 g Wasser lösen bei 30° 0,094 g, bei

100° 0,44 g. Löslich in Alkalien, verd. Sodalösung und verd. Mineralsäuren. Gibt mit Kupfersulfat in Wasser eine grüne Färbung. — Verliert oberhalb 165° Kohlendioxyd und geht in N-Äthyl-2-chlor-anilin über.

α-[2-Chlor-anilino]-buttersäure $C_{10}H_{12}O_2NCl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (SUTER, DAINS, *Am. Soc.* **50**, 2737). — Krystalle (aus Benzin). F: 95°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in Wasser.

α-[2-Chlor-anilino]-isovaleriansäure $C_{11}H_{14}O_2NCl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 2-Chlor-1-nitro-benzol mit einer Lösung von Natrium in Isoamylalkohol + Benzol (SUTER, DAINS, *Am. Soc.* **50**, 2737). — Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 75°.

Acetessigsäure-[2-chlor-anilid] $C_{10}H_{10}O_2NCl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Acetessigester mit 2-Chlor-anilin in Xylol bei Gegenwart von wenig Pyridin auf ca. 135° (FIERZ-DAVID, ZIEGLER, *Helv.* **11**, 780). — F: 105°. — Anwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D.R.P. 346250; *C.* **1922** II, 445; *Frdl.* **14**, 975.

1-Anilino-2-[2-chlor-anilino]-äthan, N-Phenyl-N'-[2-chlor-phenyl]-äthylendiamin $C_{14}H_{15}N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen der folgenden Verbindung mit Salzsäure in Eisessig (CLEMO, PERKIN, *Soc.* **125**, 1809). — Öl. Kp_{20}: 238—242°. — Hydrochlorid. Krystalle. F: 185°.

N-p-Toluolsulfonyl-N-phenyl-N'-[2-chlor-phenyl]-äthylendiamin $C_{21}H_{21}O_2N_2ClS = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von p-Toluolsulfonsäure-[(β-chlor-äthyl)-anilid] (S. 306) mit 2-Chlor-anilin, Kaliumcarbonat und einer Spur Kupferpulver (CLEMO, PERKIN, *Soc.* **125**, 1809). — Blättchen (aus Alkohol). F: 110°.

N.2-Dichlor-acetanilid $C_8H_7ONCl_2 = C_6H_4Cl\cdot NCl\cdot CO\cdot CH_3$ (H 602). Gleichgewicht der Reaktion $C_6H_4Cl\cdot NCl\cdot CO\cdot CH_3 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3 + HOCl$ bei 25° in Wasser: SOPER, *Soc.* **127**, 101; in 20%iger Essigsäure: So., SMITH, *Soc.* **1928**, 140.

Methansulfonsäure-[2-chlor-anilid] $C_7H_8O_2NClS = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot SO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Methansulfonsäure-chlorid und 2 Mol 2-Chlor-anilin in Benzol (MARVEL, HELFRICK, BELSLEY, *Am. Soc.* **51**, 1273). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 90,5°. Löslich in 10%iger Natronlauge. — Wird beim Kochen mit ca. 60%iger Schwefelsäure hydrolysiert.

Benzolsulfonsäure-[2-chlor-anilid] $C_{12}H_{10}O_2NClS = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$ (H 602). *B.* Aus N-Chlor-benzolsulfanilid (S. 308) beim Kochen mit Natrium in absol. Äther (GEBAUER-FÜLNEGG, JUSA, *M.* **50**, 65). — F: 128°.

4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-[2-chlor-anilid] $C_{12}H_9O_2NClBrS = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid und überschüssigem 2-Chlor-anilin (MARVEL, SMITH, *Am. Soc.* **45**, 2697). — Krystalle (aus 60%igem Alkohol). F: 105°. Unlöslich in kalter, schwer löslich in heißer 10%iger Natronlauge.

3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-[2-chlor-anilid] $C_{12}H_9O_4N_2ClS = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid und 2-Chlor-anilin in Gegenwart oder Abwesenheit von Natronlauge (MARVEL, KINGSBURY, SMITH, *Am. Soc.* **47**, 167). — Krystalle (aus 60% igem Alkohol). F: 153°.

Benzylsulfonsäure-[2-chlor-anilid] $C_{13}H_{12}O_2NClS = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1 Mol Benzylsulfonsäure-chlorid und 2 Mol 2-Chlor-anilin in Benzol (MARVEL, GILLESPIE, *Am. Soc.* **48**, 2943). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 91°. Löslich in verd. Alkalien.

[2-Chlor-phenyl]-sulfamidsäure $C_6H_6O_3NClS = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei der Reduktion von 2-Chlor-1-nitro-benzol mit siedender $NaHSO_3$-Lösung (WEIL, MOSER, *B.* **55**, 735). — $NaC_6H_5O_3NClS + H_2O$. Nadeln (aus Alkohol).

N-Nitroso-N-methyl-2-chlor-anilin, Methyl-[2-chlor-phenyl]-nitrosamin $C_7H_7ON_2Cl = C_6H_4Cl\cdot N(NO)\cdot CH_3$ (H 602). *B.* Beim Kochen von 2-Chlor-dimethylanilin mit Tetranitromethan und Pyridin in Alkohol (SCHMIDT, FISCHER, *B.* **53**, 1540). — Goldgelbes Öl. $Kp_{1,2}$: 89° (korr.).

3-Chlor-anilin, m-Chlor-anilin $C_6H_6NCl = C_6H_4Cl\cdot NH_2$ (H 602; E I 300). *B.* Zur Bildung durch Reduktion von 3-Chlor-1-nitro-benzol (H 602) mit Zinn und Salzsäure vgl. SEEKLES, *R.* **42**, 76. Entsteht ferner aus 3-Chlor-1-nitro-benzol bei der Reduktion mit Eisen und Salzsäure (SIDGWICK, RUBIE, *Soc.* **119**, 1013), mit Natriumsulfid in Wasser (HODGSON, WILSON, *Soc.* **127**, 442; H., *J. Soc. Dyers Col.* **42** [1926], 78), mit Natriumtrisulfid in verd. Alkohol (H., W., *Soc.* **127**, 444), mit Hydrazinhydrat (MÜLLER, ZIMMERMANN, *J. pr.* [2] **111**, 284) oder mit Natriumbutylat und Butylalkohol in siedendem Benzol, neben anderen Produkten (SUTER, DAINS, *Am. Soc.* **50**, 2735).

E: —10,4° (RINKES, *R.* **42**, 1092); F: —10,4° (SIDGWICK, RUBIE, *Soc.* **119**, 1013). Kp_{21}: 118,5°; Kp_{760}: 230,5° (SI., R.). Mit Wasserdampf flüchtig (HODGSON, WILSON, *Soc.* **127**, 444). Dampfdruck bei 100°: 8,67 mm (SI., R., *Soc.* **119**, 1023). $D_4^{21,8}$: 1,2150 (v. AUWERS, KRAUL,

Ph. Ch. **116**, 458). Schmelzwärme: 2,78 kcal/Mol (SI., R., *Soc.* **119**, 1020). $n_\alpha^{21,8}$: 1,5885; $n_{587,56}^{21,8}$: 1,5953; $n_\beta^{21,8}$: 1,6128; $n_\gamma^{21,8}$: 1,6288 (v. AU., KR.). Tesla-Luminescenzspektrum: RUSSELL, STEWART, *Soc.* **1929**, 2436. Löslichkeit in Wasser zwischen 75° und 150°: SI., R., *Soc.* **119**, 1017. Thermische Analyse des binären Systems mit Benzol (Eutektikum bei —29° und 75,5 Gew.-% 3-Chlor-anilin): SI., R., *Soc.* **119**, 1015, 1019. Lösungswärme in Benzol: SI., R., *Soc.* **119**, 1021, 1023. Elektrische Leitfähigkeit von 3-Chlor-anilin-hydrojodid in 3-Chlor-anilin bei 25°: WALDEN, *Z. El. Ch.* **26**, 74. Aciditätskonstante k_w/k_b bei ca. 19°: 3×10^{-4} (potentiometrisch bestimmt), bei 15°: $2,9 \times 10^{-4}$ (aus der Zersetzungsgeschwindigkeit von Diazoessigester) (BRÖNSTED, DUUS, *Ph. Ch.* **117**, 302, 305). Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b bei 25°: $2,5 \times 10^{-11}$ (potentiometrisch bestimmt) (MYRBÄCK, *H.* **158**, 261). Aciditätskonstante in 50%igem Methanol bei 21°: $9,1 \times 10^{-4}$ (KUHN, WASSERMANN, *Helv.* **11**, 28). Potentiometrische Titration von 3-Chlor-anilin mit Überchlorsäure in Eisessig: HALL, WERNER, *Am. Soc.* **50**, 2377. Einfluß auf die Geschwindigkeit der Zersetzung von Nitramid: BR., D., *Ph. Ch.* **117**, 307, 308.

Zur Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung vgl. FRANCIS, *Am. Soc.* **47**, 2595; **48**, 1633. Das Nitrat liefert beim Einleiten von nitrosen Gasen in die konzentrierte wäßrige Lösung 5-Chlor-2-nitro-phenol und 3-Chlor-4-nitro-phenol (v. AUWERS, DEINES, *Fortsch. Ch. Phys.* **18**, 59; *C.* **1924** II, 2268; vgl. UHLEMANN, *B.* **11** [1878], 1161). Geschwindigkeit der Diazotierung in salzsaurer Lösung bei 0°: BÖESEKEN, BRANDSMA, SCHOUTISSEN, *Versl. Akad. Amsterdam* **28**, 945; *C.* **1920** III, 617. 3-Chlor-anilin spaltet bei 42-stdg. Erhitzen mit 1 n-alkoh. Kalilauge auf 151° 1,5% Chlor ab (CLARK, CROZIER, *Trans. roy. Soc. Canada* [3] **19** III, 155; *C.* **1926** II, 20). Liefert beim Erhitzen mit Schwefel auf 180—200° 4.4'-Dichlor-2.2'-diamino-diphenyldisulfid, sehr wenig 4.4'-Dichlor-2.2'-diamino-diphenylsulfid, 3-Chlor-anilin-hydrochlorid und andere Produkte (HODGSON, *J. Soc. Dyers Col.* **42**, 79; *C.* **1926** I, 3575). Gibt bei der Einw. von 0,5 Mol Quecksilber(II)-acetat in schwach essigsaurem verdünntem Alkohol 3-Chlor-4-acetoxymercuri-anilin und 5-Chlor-2.4-bis-acetoxymercuri-anilin (VECCHIOTTI, *G.* **57**, 488, 491, 494); bei der Einw. von 1 Mol Quecksilber(II)-acetat in Wasser erhält man 3-Chlor-2.4.6-tris-acetoxymercuri-anilin (Syst. Nr. 2355) (V., *G.* **56**, 221). Geschwindigkeit der Reaktionen mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und 2-Chlor-1.3.5-trinitro-benzol in Alkohol bei 7° bzw. 81,8°: LINKE, *B.* **56**, 851. Gleichgewicht der Reaktion mit Formaldehyd (vgl. a. H 603; E I 301) in wäßr. Lösung: MYRBÄCK, *H.* **158**, 287. Zur Reaktion mit Lactose vgl. M., *H.* **158**, 293. — Anwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen auf der Faser: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 383903, 390627, 402868; *Frdl.* **14**, 1022, 1024, 1032.

Hydrochlorid (H 603; E I 301). F: 221,5—222,5° (BAMBERGER, *A.* **441**, 304). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol (E I 301). F: 114,5° (HERTEL, *A.* **451**, 193). — Pikrat $C_6H_6NCl + C_6H_3O_7N_3$. Gelb. F: 177° (H., *A.* **451**, 193; *B.* **57**, 1561). — Dichloracetat. Elektrische Leitfähigkeit in absolutem und in wasserhaltigem Alkohol und in Methanol bei 25°: GOLDSCHMIDT, MATHIESEN, *Ph. Ch.* **119**, 443, 457. — α.α.β-Trichlor-butyrat. Elektrische Leitfähigkeit in absolutem und in wasserhaltigem Alkohol bei 25°: G., M., *Ph. Ch.* **119**, 443. — 2.4-Dinitro-benzoat. Elektrische Leitfähigkeit in absol. Methanol bei 25°: G., M., *Ph. Ch.* **119**, 457. — 3.5-Dinitro-benzoat. Elektrische Leitfähigkeit in absol. Methanol bei 25°: G., M., *Ph. Ch.* **119**, 457. — Salz der Naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_6H_6NCl + C_{10}H_8O_3S$. Tafeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 176° (korr.) (FORSTER, KEYWORTH, *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 301 T; *C.* **1924** II, 2582). 100 g bei 15° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,29 g. — Salz der Naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_6H_6NCl + C_{10}H_8O_3S$. Tafeln. F: 244° (korr.) (F., K., *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 301 T; *C.* **1924** II, 2582). Schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol. 100 g bei 15° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,14 g. — Salz der Naphthalin-disulfonsäure-(2.6). Tafeln (aus Wasser). Schmilzt nicht bis 360° (F., K., *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 168 T; *C.* **1924** II, 648). 100 g bei 15° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,12 g. — Salz der Naphthalin-disulfonsäure-(2.7). Nadeln. F: 260° (korr.) (F., K., *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 168 T; *C.* **1924** II, 648). Sehr leicht löslich in heißem Wasser; 100 g bei 15° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,97 g.

N.N-Dimethyl-3-chlor-anilin, 3-Chlor-dimethylanilin $C_8H_{10}NCl = C_6H_4Cl \cdot N(CH_3)_2$ (H 603; E I 301). *B.* Beim Erhitzen von 3-Chlor-anilin mit Dimethylsulfat und Methanol im Rohr auf 165° (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1927**, 1144). — Liefert mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung bei 0° N.N-Dimethyl-3-chlor-4-nitroso-anilin (JAUBERT, *Bl.* [3] **21** [1899], 25; H., W.). Beim Behandeln mit Tetranitromethan in Gegenwart von Pyridin in Alkohol auf dem Wasserbad erhält man N-Nitroso-N-methyl-3-chlor-anilin (SCHMIDT, FISCHER, *B.* **53**, 1541).

3-Chlor-diphenylamin $C_{12}H_{10}NCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 604). *B.* Aus diazotiertem (nicht näher beschriebenem) N-[3-Amino-phenyl]-acetanilid bei der Einw. von Kupfer(I)-chlorid und nachfolgenden Hydrolyse (BURTON, GIBSON, *Soc.* **1926**, 2245). — Kp_{768}: 340°.

N-[3-Nitro-benzyliden]-3-chlor-anilin, 3-Nitro-benzaldehyd-[3-chlor-anil] $C_{13}H_9O_2N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzaldehyd und 3-Chlor-anilin (HELLER, SCHÜTZE,

B. **60**, 911). Entsteht ferner bei der Einw. von 3-Chlor-anilin auf 3-Nitro-mandelsäure-nitril in Alkohol bei Gegenwart von wenig Kaliumcyanid (H., SCH.). — Krystalle. F: 103,5°.

N-[2.4-Dinitro-benzyliden]-3-chlor-anilin, 2.4-Dinitro-benzaldehyd-[3-chlor-anil] $C_{13}H_8O_4N_3Cl = C_6H_4Cl\cdot N:CH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-benzaldehyd und 3-Chlor-anilin in heißem Alkohol bei Gegenwart von wenig Essigsäure (BENNETT, PRATT, *Soc.* **1929**, 1466). — Orangefarbene Krystalle (aus Butylalkohol). F: 137°.

Acetylaceton-mono-[3-chlor-anil] $C_{11}H_{12}ONCl = C_6H_4Cl\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von 3-Chlor-anilin mit 1 Mol Acetylaceton (ROBERTS, TURNER, *Soc.* **1927**, 1842). — Tafeln (aus Petroläther). F: 42°. Kp_{13}: 187°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 130—140° 7-Chlor-2.4-dimethyl-chinolin (R., T., *Soc.* **1927**, 1845).

N-[2-Oxy-benzyliden]-3-chlor-anilin, Salicylaldehyd-[3-chlor-anil] $C_{13}H_{10}ONCl = C_6H_4Cl\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ (H 604). Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 99° (ROBERTS, TURNER, *Soc.* **1927**, 1843).

Essigsäure-[3-chlor-anilid], 3-Chlor-acetanilid $C_8H_8ONCl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 604; E I 302). Zur Bildung aus 3-Chlor-anilin und Eisessig (H 604) vgl. SIDGWICK, RUBIE, *Soc.* **119**, 1013. — F: 76,6° (SI., R.). Dampfdruck bei 100°: 0,0781 mm (SI., R., *Soc.* **119**, 1023). Schmelzwärme: 4,32 kcal/Mol (SI., R., *Soc.* **119**, 1020, 1023). Löslichkeitskurven in Wasser und in Benzol: SI., R., *Soc.* **119**, 1015, 1017, 1019. Lösungswärme in Benzol: SI., R., *Soc.* **119**, 1021, 1023. — Zur Geschwindigkeit der Einw. von Chlor in 40%iger Essigsäure bei Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 18° vgl. ORTON, SOPER, WILLIAMS, *Soc.* **1928**, 1000. Zur Überführung in 5-Chlor-2-nitro-acetanilid und 3-Chlor-4-nitro-acetanilid (H 604; vgl. a. E I 302) vgl. noch FRANZEN, ENGEL, *J. pr.* [2] **102**, 184; HODGSON, KERSHAW, *Soc.* **1929**, 2919. KEHRMANN, STANOJEWITSCH (*Helv.* 8, 664) erhielten bei der Nitrierung mit ca. 2,5 Mol Salpetersäure (D: 1,52) und konz. Schwefelsäure unterhalb 0° 5-Chlor-2.4-dinitro-acetanilid. — Einfluß auf den Schwefelstoffwechsel des Hundes: COOMBS, HELE, *Biochem. J.* **20**, 609, 611.

Benzoesäure-[phenyl-(3-chlor-phenyl)-amid], 3-Chlor-N-benzoyl-diphenylamin $C_{19}H_{14}ONCl = C_6H_4Cl\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Chlor-diphenylamin (H 604) durch Erhitzen mit Benzoylchlorid (CHAPMAN, *Soc.* **127**, 1997). Beim Erhitzen von N-Phenyl-benzimino-[3-chlor-phenyläther] (S. 156) (CH., *Soc.* **1927**, 1745) oder von N-[3-Chlor-phenyl]-benziminophenyläther (s. u.) auf 280—310° (CH., *Soc.* **1927**, 1746). — Krystalle (aus Alkohol). F: 101—102° (CH., *Soc.* **127**, 1997).

N-[3-Chlor-phenyl]-benziminophenyläther $C_{19}H_{14}ONCl = C_6H_4Cl\cdot N:C(C_6H_5)\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von Phenolnatrium in absol. Alkohol mit einer äther. Lösung von Benzoesäure-[3-chlor-phenylimid]-chlorid in Wasserstoff-Atmosphäre (CHAPMAN, *Soc.* **1927**, 1746; vgl. CH., *Soc.* **121**, 1679). — Blaßgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 66°. — Liefert beim Erhitzen auf 280—310° 3-Chlor-N-benzoyl-diphenylamin (s. o.); Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 270°: CH., *Soc.* **1927**, 1750. — Sulfat. Unlöslich in Äther (CH., *Soc.* **1927**, 1749).

Benzoesäure-[3-chlor-phenylimid]-chlorid, N-[3-Chlor-phenyl]-benzimidchlorid $C_{13}H_9NCl_2 = C_6H_4Cl\cdot N:CCl\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Behandlung von Benzoesäure-[3-chlor-anilid] (H 605) mit Phosphorpentachlorid (CHAPMAN, *Soc.* **1927**, 1746). — Kp_{14}: 211—213°.

Bernsteinsäure-bis-[3-chlor-anilid], N.N'-Bis-[3-chlor-phenyl]-succinamid $C_{16}H_{14}O_2N_2Cl_2 = [C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2-]_2$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit 2 Mol 3-Chlor-anilin auf 168° (SANNA, REPETTO, *G.* **57**, 778). — Nadeln (aus Alkohol). F: 232°. Unlöslich in Wasser, Benzol, Toluol und Äther. Löslich in Schwefelsäure und Salpetersäure.

Phthalsäure-mono-[3-chlor-anilid] $C_{14}H_{10}O_3NCl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid und 3-Chlor-anilin in Chloroform (SHERRILL, SCHAEFFER, SHOYER, *Am. Soc.* **50**, 484). — Krystalle (aus Alkohol, Chloroform oder Benzol). F: 183—184° (Zers.). Sehr leicht löslich in Essigester und Eisessig und in verd. Alkalien.

Cyanmalonsäure-bis-[3-chlor-anilid] $C_{16}H_{11}O_2N_3Cl_2 = (C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO)_2CH\cdot CN$. Diese Zusammensetzung und Konstitution kommt nach PABST (*Ar.* **267**, 332, 346) der Verbindung $C_{30}H_{21}O_3N_6Cl_3$ (H **25**, 211) zu.

Benzylcyanmalonsäure-bis-[3-chlor-anilid] $C_{23}H_{17}O_2N_3Cl_2 = (C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO)_2C(CN)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Diese Zusammensetzung und Konstitution kommt nach PABST (*Ar.* **267**, 332, 346, 348) der Verbindung $C_{44}H_{33}O_3N_6Cl_3$ (H **25**, 211) zu.

[3-Chlor-phenyl]-thioharnstoff $C_7H_7N_2ClS = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von 3-Chlor-phenylsenföl mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1706; D., G., HUNTER, *Soc.* **1926**, 3042). — Tafeln (aus Alkohol). F: 140—140,5° (korr.) (D., G.).

N-Phenyl-N'-[3-chlor-phenyl]-thioharnstoff $C_{13}H_{11}N_2ClS = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$ (H 606). Krystalle (aus Alkohol). F: 116° (OTTERBACHER, WHITMORE, *Am. Soc.* **51**, 1910; vgl. dazu KJELLIN, *B.* **36** [1903], 195).

N.N'-Bis-[3-chlor-phenyl]-thioharnstoff, 3.3'-Dichlor-thiocarbanilid $C_{13}H_{10}N_2Cl_2S$ = $(C_6H_4Cl\cdot NH)_2CS$ (H 606; E I 303). *B.* Durch Kondensation von 3-Chlor-anilin mit Schwefelkohlenstoff (vgl. H 603; E I 303) in Gegenwart von Schwefeldichlorid SCl_2 (SNEDKER, *J. Soc. chem. Ind.* **44** [1925], 76 T), besser in Gegenwart von 40%iger Natronlauge (SN., *J. Soc. chem. Ind.* **45** [1926], 351 T). Beim Kochen von 3-Chlor-anilin mit Thiophosgen in Wasser (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1706). Aus 3-Chlor-anilin und 3-Chlor-phenylsenföl in Chloroform (D., G., HUNTER, *Soc.* **1926**, 3042). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 131,5° (korr.) (D., G.), 130° (NAUNTON, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 377 T). Leicht löslich in Alkohol (D., G.). Verhalten als Vulkanisationsbeschleuniger: N.

4-[3-Chlor-phenyl]-thiosemicarbazid $C_7H_8N_3ClS$ = $C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von überschüssigem Hydrazinhydrat auf 3-Chlor-phenylsenföl in Alkohol unter Kühlung (GUHA, RÂY, *Am. Soc.* **47**, 388). — F: 130°.

N.N'-Bis-[3-chlor-anilinothioformyl]-hydrazin, Hydrazin-N.N'-bis-[thiocarbonsäure-(3-chlor-anilid)] $C_{14}H_{12}N_4Cl_2S_2$ = $[C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CS\cdot NH—]_2$. *B.* Beim Kochen von 3-Chlor-phenylsenföl mit Hydrazinsulfat in Alkohol in Gegenwart von Natriumcarbonat (GUHA, *Am. Soc.* **45**, 1041). — F: 170°.

3-Chlor-phenylisothiocyanat, 3-Chlor-phenylsenföl C_7H_4NClS = $C_6H_4Cl\cdot N{:}CS$ (H 606). *B.* Bei der Umsetzung äquimolekularer Mengen 3-Chlor-anilin mit Thiophosgen in Wasser (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1706) oder in Wasser + Chloroform (D., G., HUNTER, *Soc.* **1926**, 3042). Beim Erhitzen von 1 Mol 3-Chlor-anilin mit 1 Mol Phenylsenföl auf dem Wasserbad, Zufügen von ca. 60%iger Schwefelsäure und Destillieren mit Wasserdampf (CHATTAWAY, HARDY, WATTS, *Soc.* **125**, 1553). — Durchdringend riechendes Öl. Kp_{760}: 249—250° (D., G., H.; vgl. D., G.).

3-Oxy-naphthoesäure-(2)-[3-chlor-anilid] $C_{17}H_{12}O_2NCl$ = $C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot OH$ (E I 303). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 403991; *Frdl.* **14**, 1035; I. G. Farbenind., D.R.P. 430579, 480814; *Frdl.* **15**, 549; **16**, 907.

N.3-Dichlor-acetanilid $C_8H_7ONCl_2$ = $C_6H_4Cl\cdot NCl\cdot CO\cdot CH_3$ (H 607). Zur Bildung aus 3-Chlor-acetanilid und unterchloriger Säure vgl. FONTEIN, *R.* **47**, 661. — Gleichgewicht der Reaktion $C_6H_4Cl\cdot NCl\cdot CO\cdot CH_3 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3 + HOCl$ in 20%iger Essigsäure bei 25°: SOPER, SMITH, *Soc.* **1928**, 140. Geschwindigkeit der Umlagerung in 3.4-Dichlor-acetanilid in Wasser-Alkohol- oder Wasser-Essigsäure-Gemischen unter dem Einfluß von Salzsäure bei 25°: F., *R.* **47**, 661, 663.

N-Nitroso-N-methyl-3-chlor-anilin, Methyl-[3-chlor-phenyl]-nitrosamin $C_7H_7ON_2Cl$ = $C_6H_4Cl\cdot N(NO)\cdot CH_3$ (H 607; E I 304). *B.* Beim Behandeln von N.N-Dimethyl-3-chlor-anilin mit Tetranitromethan in Gegenwart von Pyridin in Alkohol auf dem Wasserbad (SCHMIDT, FISCHER, *B.* **53**, 1541). — F: 36—37°. [JACOBSHAGEN]

4-Chlor-anilin, p-Chlor-anilin C_6H_6NCl = $C_6H_4Cl\cdot NH_2$ (H 607; E I 304).

Bildung und Darstellung.

Durch Hydrierung von 4-Chlor-1-nitro-benzol mit 3 Mol Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol oder anderen Lösungsmitteln bei 25—30° und 2,5—3 Atm. Druck (ADAMS, COHEN, REES, *Am. Soc.* **49**, 1095). Durch Reduktion von 4-Chlor-1-nitro-benzol mit Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad (MÜLLER, ZIMMERMANN, *J. pr.* [2] **111**, 278), mit Zinn und konz. Salzsäure (vgl. H 607) (HODGSON, *J. Soc. Dyers Col.* **42** [1926], 78), mit Eisen und Salzsäure (SIDGWICK, RUBIE, *Soc.* **119**, 1013; vgl. BASHIOUM, POWERS, *Ind. eng. Chem.* **15**, 408), mit Eisen in Didymchlorid-Lösung (I. G. Farbenind., D.R.P. 516999; *C.* **1931** II, 2933; *Frdl.* **16**, 2995) sowie (neben anderen Produkten) bei der Reduktion mit Natriumisopropylat und anderen höheren Alkoholaten in siedendem Benzol (SUTER, DAINS, *Am. Soc.* **50**, 2735). Als Hauptprodukt beim Erhitzen von Azidobenzol mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (GRIESS, *B.* **19** [1886], 313; BAMBERGER, *A.* **424**, 252; **443**, 203). Neben etwa gleichen Teilen 2.4.6-Trichlor-anilin und 2.4-Dichlor-anilin beim Eintropfen eines Gemisches aus 10 g Anilin und 20 cm³ Äther in eine Lösung von 45 g Sulfurylchlorid in 250 cm³ trockenem Äther (ELLER, KLEMM, *B.* **55**, 219). Als Hauptprodukt bei der Einw. von verdünnter oder konzentrierter Salzsäure auf Phenylhydroxylamin in der Kälte (B., *A.* **424**, 252, 297; **441**, 298). — *Darst.* Durch Einw. von Chlor auf 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-anilid oder Naphthalin-sulfonsäure-(2)-anilid in Tetrachloräthan bei 50° und Verseifen des entstandenen 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-[4-chlor-anilids] bzw. Naphthalin-sulfonsäure-(2)-[4-chlor-anilids] mit 80%iger Schwefelsäure bei 130—180° (SCHULOFF, POLLAK, RIESS, *B.* **62**, 1848, 1853). — Trennung von 2-Chlor-anilin (vgl. H 607) durch Destillation mit Wasserdampf in Gegenwart von Salzsäure: BASHIOUM, POWERS, *Ind. eng. Chem.* **15**, 407; *C.* **1923** III, 614.

Physikalische Eigenschaften.

Krystalle (aus Alkohol oder Petroläther). F: 70° (korr.) (SUGDEN, *Soc.* **125**, 1174), 70,5° (SIDGWICK, RUBIE, *Soc.* **119**, 1013), 72,5° (DURAND, NAVES, *Bl.* [4] **37**, 722). Einfluß der Dicke einer Krystall-Lamelle auf den Schmelzpunkt: MEISSNER, *Z. anorg. Ch.* **110**, 181. Dampfdruck bei 10°: 0,00385 mm, bei 20°: 0,0155 mm, bei 30°: 0,0487 mm (SWAN, MACK, *Am. Soc.* **47**, 2115), bei 100°: 8,03 mm (SI., RUB., *Soc.* **119**, 1023). D_4^{77}: 1,169; D_4^{105}: 1,140; D_4^{118}: 1,127; D_4^{132}: 1,112; D_4^{159}: 1,086 (SU.); $D^{87,2}$: 1,1556 (SWARTS, *J. Chim. phys.* **20**, 76); $D_4^{100,0}$: 1,1435 (v. AUWERS, KRAUL, *Ph. Ch.* **116**, 458). Oberflächenspannung zwischen 81° (39,75 dyn/cm) und 185° (28,59 dyn/cm): SU. Schmelzwärme: 4,80 kcal/Mol (SI., RUB., *Soc.* **119**, 1020). $n_\alpha^{87,2}$: 1,5546; $n_\beta^{87,2}$: 1,5779; $n_\gamma^{87,2}$: 1,5939 (Sw.); $n_\alpha^{100,0}$: 1,5512; $n_{587,56}^{100,0}$: 1,5576; $n_\beta^{100,0}$: 1,5744 (v. AU., KR.). Tesla-Luminescenzspektrum: RUSSELL, STEWART, *Soc.* **1929**, 2436. Luminescenz bei Bestrahlung mit Kathodenstrahlen: MARSH, *Soc.* **1927**, 126. Löslichkeitskurve in Wasser: SI., RUB., *Soc.* **119**, 1017. Thermische Analyse des Systems mit Benzol (Eutektikum bei +4,5° und 8,5 Gew.-% 4-Chloranilin): SI., RUB., *Soc.* **119**, 1015, 1019. Lösungswärme in Benzol: SI., RUB., *Soc.* **119**, 1023. Aciditätskonstante k_W/k_b in Wasser bei 18—20°: $9,8 \times 10^{-5}$ (aus potentiometrischen Messungen) (BRÖNSTED, DUUS, *Ph. Ch.* **117**, 302), $8,4 \times 10^{-5}$ (aus Geschwindigkeitsmessungen der katalytischen Zersetzung von Diazoessigester) (BR., DUUS, *Ph. Ch.* **117**, 305). Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b in Wasser bei 25°: $5,7 \times 10^{-10}$ (potentiometrisch bestimmt) (MYRBÄCK, *H.* **158**, 260, 261). Aciditätskonstante in 50%igem Methanol bei 22°: $2,7 \times 10^{-4}$ (KUHN, WASSERMANN, *Helv.* **11**, 29). — Einfluß von 4-Chlor-anilin auf die Geschwindigkeit der Nitramid-Zersetzung: BR., D., *Ph. Ch.* **117**, 307.

Chemisches Verhalten und Analytisches.

4-Chlor-anilin zersetzt sich beim Erhitzen auf 250—300° im Rohr unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und Bildung eines grünlichblauen Produkts (BROWN, CUMMING, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 358 T; *C.* **1927** I, 757). Liefert bei der Reduktion mit Hydrazinhydrat in Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat in siedender alkoholischer Kalilauge Anilin und wenig Benzidin (BUSCH, SCHMIDT, *B.* **62**, 2617). Wird durch Triphenylzinn-Natrium in flüssigem Ammoniak zu Anilin reduziert (CHAMBERS, SCHERER, *Am. Soc.* **48**, 1057). Bei der Einw. von Natrium und flüssigem Ammoniak entsteht die berechnete Menge Natriumchlorid (DAINS, BREWSTER, *Am. Soc.* **42**, 1578). Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung: FRANCIS, *Am. Soc.* **47**, 2595; **48**, 1633. Beim Leiten von Stickoxyden [aus As_2O_3 und Salpetersäure (D: 1,3)] in eine Lösung von 4-Chlor-anilin in verd. Salzsäure bei 0° und nachfolgenden Erwärmen auf dem Wasserbad entsteht 4-Chlor-2.6-dinitro-phenol (RINKES, *R.* **46**, 506; vgl. VARMA, KRISHNAMURTY, *J. indian chem. Soc.* **3**, 325; *C.* **1927** I, 1433). Geschwindigkeit der Diazotierung in salzsaurer Lösung bei 0°: BÖESEKEN, BRANDSMA, SCHOUTISSEN, *Versl. Akad. Amsterdam* **28**, 945; *C.* **1920** III, 617. Liefert beim Erhitzen mit Schwefel auf 180—200° 7-Chlor-2-amino-phenthiazin (Syst. Nr. 4344) und andere Produkte (HODGSON, *J. Soc. Dyers Col.* **42**, 80; *C.* **1926** I, 3575). Gibt bei 10-stdg. Einw. von 1 Mol Quecksilber(II)-acetat in essigsäurehaltigem verdünntem Alkohol [5-Chlor-2-amino-phenyl]-quecksilberacetat (Syst. Nr. 2355) (VECCHIOTTI, *G.* **54**, 422). Geschwindigkeit der Umsetzung von 4-Chlor-anilin mit 4-Chlor-1-nitro-benzol, 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und 2-Chlor-1.3.5-trinitro-benzol in Alkohol bei 7° bzw. 81,8°: LINKE, *B.* **56**, 851; mit Benzylchlorid in Alkohol bei 40°: PEACOCK, *Soc.* **125**, 1979. Zur Umsetzung mit Formaldehyd in verd. Alkohol (H 608) vgl. INGOLD, *Soc.* **125**, 93. Gleichgewicht der Reaktion mit Formaldehyd in Wasser: MYRBÄCK, *H.* **158**, 286. 4-Chlor-anilin gibt beim Erhitzen mit Cyclohexanon sehr wenig 5-Chlor-2-amino-1.3-di-Δ^1-cyclohexenyl-benzol (v. BRAUN, *A.* **472**, 34). Überführung in schwefelhaltige Küpenfarbstoffe durch Kondensation mit „Chinonthiosulfonsäure" (H 8, 240) und analogen Verbindungen: Höchster Farbw., D.R.P. 362457, 366734; *Frdl.* **14**, 1052, 1054. Gibt beim Schmelzen mit Anilinhydrochlorid einen blauen Farbstoff der Zusammensetzung $C_{36}H_{27}N_6Cl + HCl$ (s. S. 324) (BROWN, CUMMING). Zur Reaktion mit Lactose in Wasser vgl. M., *H.* **158**, 293. — Bestimmung durch Bromtitration: DAY, TAGGART, *Ind. eng. Chem.* **20**, 547; *C.* **1928** II, 88.

Salze, additionelle Verbindungen und Umwandlungsprodukte von ungewisser Konstitution.

$C_6H_6NCl + SO_2$. *B.* Aus den wasserfreien Komponenten bei 0° (KORCZYNSKI, GLEBOCKA, *G.* **50** I, 380). Gelb. — Pikrat. Gelb. F: 178° (HERTEL, *B.* **57**, 1561; *A.* **451**, 193). — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-3-oxy-toluol $C_6H_6NCl + 2\,C_7H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 170—172° (DATTA, MISRA, BARDHAN, *Am. Soc.* **45**, 2432). Explodiert bei 449°. — Salz der Dibrenzcatechinborsäure (E II 6, 771) $C_6H_6NCl + H[B(C_6H_4O_2)_2]$ (E I 304). Blättchen. Spaltet beim Erhitzen im Vakuum 4-Chlor-anilin ab (MEULENHOFF, *R.* **44**, 155). — Salz der Bis-[4-chlor-brenzcatechin]-borsäure (E II 6, 787) $C_6H_6NCl + H[B(C_6H_3O_2Cl)_2]$. Nadeln (BÖESEKEN, MIJS, *R.* **44**, 759). — Salz der Bis-[3-nitro-brenzcatechin]-borsäure (E II 6, 789) $C_6H_6NCl + H[B(C_6H_3O_2 \cdot NO_2)_2]$. Gelbe Nadeln (Bö., M., *R.* **44**, 761). — Dichloracetat. Elektrische Leitfähigkeit in absolutem und in wasserhaltigem Alkohol und Methanol

bei 25°: GOLDSCHMIDT, MATHIESEN, *Ph. Ch.* **119**, 444, 457, 468, 471. — 2.4-Dinitro-benzoat. Elektrische Leitfähigkeit in absolutem und in wasserhaltigem Methanol bei 25°: Go., MA., *Ph. Ch.* **119**, 457, 471. — 3.5-Dinitro-benzoat. Elektrische Leitfähigkeit in Alkohol bei 25°: Go., MA., *Ph. Ch.* **119**, 443. — Salicylat. Elektrische Leitfähigkeit in absolutem und in wasserhaltigem Methanol bei 25°: Go., MA., *Ph. Ch.* **119**, 457, 471. — Salz der Benzolsulfonsäure $C_6H_6NCl + C_6H_6O_3S$. Tafeln. F: 235° (korr.) (KEYWORTH, *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 342 T; *C.* **1925** I, 486). 100 g gesättigte wäßrige Lösung enthalten bei 20° 2,51 g. — Salz der 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_6NCl + C_7H_7O_5NS$. Nadeln (aus Wasser). F: 234° (korr.) (KEY., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 20 T; *C.* **1927** I, 1437). 100 g bei 17° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 1,19 g. Leicht löslich in kaltem Alkohol. — Salz der 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) $C_6H_6NCl + C_7H_7O_5NS$. Nadeln. F: 257—260° (korr.; Zers.) (KEY., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 398 T; *C.* **1927** II, 2597). 100 g bei 15° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,35 g. Leicht löslich in heißem Alkohol. — Salz der p-Toluolsulfonsäure $C_6H_6NCl + C_7H_8O_3S$. Krystalle (aus Wasser). Sintert bei ca. 207° und schmilzt bei 225—226° (HALBERKANN, *B.* **54**, 1847). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. — Salz der 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4) $C_6H_6NCl + C_7H_7O_5NS$. Nadeln. F: 258° (korr.; Zers.) (KEY., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 398 T; *C.* **1927** II, 2597). 100 g bei 15° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,39 g. Leicht löslich in heißem Alkohol. — Salz der Naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_6H_6NCl + C_{10}H_8O_3S$. Tafeln. F: 231° (korr.) (FORSTER, KEY., *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 301 T; *C.* **1924** II, 2582). 100 g bei 15° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,18 g. — Salz der Naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_6H_6NCl + C_{10}H_8O_3S$. Blättchen (aus Wasser). F: 252—253° (korr.) (F., KEY., *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 301 T; *C.* **1924** II, 2582). 100 g bei 15° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,23 g. — Salz der Naphthalin-disulfonsäure-(2.6) $2\,C_6H_6NCl + C_{10}H_8O_6S_2$. Tafeln (aus 50%igem Alkohol oder aus Wasser). Beginnt bei 300° (korr.) unter Zersetzung zu schmelzen (F., KEY., *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 166 T, 168 T; *C.* **1924** II, 648). 100 g bei 15° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,14 g. — Salz der Naphthalin-disulfonsäure-(2.7) $2\,C_6H_6NCl + C_{10}H_8O_6S_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 265° (korr.) (F., KEY., *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 166 T, 168 T; *C.* **1924** II, 648). 100 g bei 15° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 1,6 g. — Salz der Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) $C_6H_6NCl + C_{10}H_8O_4S$. Krystalle. F: 184—185° (korr.) (F., WATSON, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 224 T; *C.* **1927** II, 928). 100 g bei 15° gesättigter Lösung in 1%iger Essigsäure enthalten 0,53 g. — Salz der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) $C_6H_6NCl + C_{10}H_8O_4S$. Blättchen. F: 234° (korr.) (F., KEY., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 29 T). 100 g bei 18° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,82 g. — Salz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) $2\,C_6H_6NCl + C_{10}H_8O_7S_2$. Prismen. F: 254° (korr.) (F., KEY., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 29 T). 100 g bei 18° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 1,49 g. — Salz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) $2\,C_6H_6NCl + C_{10}H_8O_7S_2$. Nadeln. F: 242° (korr.) (F., KEY., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 29 T). 100 g bei 18° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 2,19 g.

Farbstoffbase $C_{36}H_{27}N_6Cl$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Schmelzen von 4-Chloranilin mit Anilinhydrochlorid (BROWN, CUMMING, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 358 T; *C.* **1927** I, 757). — Die durch Fällung der alkoh. Lösung des Hydrochlorids mit Natriumäthylat-Lösung erhaltene freie Base ist ein purpurrotes Pulver. Absorptionsspektrum in Alkohol: B., C. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig ein gelbes, amorphes Leukoderivat. — $C_{36}H_{27}N_6Cl + HCl$. Tiefblau. Absorptionsspektrum in Alkohol: B., C.

N-Methyl-4-chlor-anilin $C_7H_8NCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CH_3$ (H 609; E I 304). *B.* Durch Hydrolyse von p-Toluolsulfonsäure-[N-methyl-4-chlor-anilid] (S. 332) mit Schwefelsäure (D: 1,84) bei 100° oder besser mit Schwefelsäure (D: 1,74) erst bei 145°, dann bei 130° (HALBERKANN, *B.* **54**, 1847). — Kp_{768}: 242°. Eisenchlorid färbt die alkoh. Lösung bräunlich, die wäßr. Lösung anfangs bräunlich, dann schnell rotviolett und schließlich tiefblau. — Hydrochlorid. Sehr leicht löslich in Wasser und verd. Salzsäure (H., *B.* **54**, 1848 Anm. 1).

N.N-Dimethyl-4-chlor-anilin, 4-Chlor-dimethylanilin $C_8H_{10}NCl = C_6H_4Cl \cdot N(CH_3)_2$ (H 609; E I 304). *B.* Neben 2-Chlor-dimethylanilin beim Einleiten von Chlor in eine sodaalkalische Dimethylanilin-Lösung (TISCHTSCHENKO, Ж. **60**, 161; *C.* **1928** II, 767). — Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: LEY, PFEIFFER, *B.* **54**, 365. — Liefert bei der Nitrierung mit Salpetersäure in 75%iger Schwefelsäure 4-Chlor-2-nitro-dimethylanilin, in 98%iger Schwefelsäure, am besten in Gegenwart von Harnstoff, 4-Chlor-3-nitro-dimethylanilin und geringe Mengen 4-Chlor-2-nitro-dimethylanilin (CLEMO, SMITH, *Soc.* **1928**, 2417, 2419). Gibt mit Tetranitromethan in Gegenwart von Pyridin in siedendem Alkohol N-Nitroso-N-methyl-4-chlor-anilin (S. 332) (SCHMIDT, FISCHER, *B.* **53**, 1542). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_8H_{10}NCl + C_6H_3O_6N_3$. Schwarzbraune Nadeln. F: 124° (LEY, PFEIFFER, *B.* **54**, 378).

N.N-Diäthyl-4-chlor-anilin, 4-Chlor-diäthylanilin $C_{10}H_{14}NCl = C_6H_4Cl \cdot N(C_2H_5)_2$ (H 609). *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen von 4-Chlor-anilin-hydrobromid mit 2,5 Mol Alkohol im Rohr auf 150°, neben wenig N-Äthyl-4-chlor-anilin; Trennung von diesem durch Behandeln mit Natriumnitrit in saurer Lösung und Extrahieren des entstandenen N-Nitroso-N-äthyl-4-chlor-anilins

mit Äther (SCHMIDT, FISCHER, *B.* **53**, 1543). — Nadeln (aus Alkohol). F: 39°. $Kp_{1,5}$: 95—96°. — Gibt mit Tetranitromethan in Gegenwart von Pyridin in Alkohol N-Nitroso-N-äthyl-4-chlor-anilin (S. 332).

N-Isobutyl-4-chlor-anilin $C_{10}H_{14}NCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch 12-stdg. Erhitzen von 4-Chlor-anilin mit Isobutylbromid auf dem Wasserbad (WEDEKIND, BRUCH, *A.* **471**, 109). — Hellgelbes Öl. Kp_{12}: 135—136°.

N-Phenyl-4-chlor-anilin, 4-Chlor-diphenylamin $C_{12}H_{10}NCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 609). *B.* Durch 20-stdg. Kochen von 4-Chlor-acetanilid mit Brombenzol in Nitrobenzol in Gegenwart von Kaliumcarbonat, Kupferbronze, Jod und Kaliumjodid und Hydrolyse des Reaktionsprodukts mit siedender alkoholischer Kalilauge (WIELAND, WECKER, *B.* **55**, 1813). Durch Behandeln von diazotiertem N-Phenyl-N-acetyl-p-phenylendiamin (Syst. Nr. 1771) mit Kupfer(I)-chlorid und folgende Hydrolyse (BURTON, GIBSON, *Soc.* **1926**, 2246). — F: 66—67° (B., G.), 74° (W., W.; v. AUWERS, KRAUL, *Ph. Ch.* **116**, 458 Anm. 7). Dichten und Brechungsindices einiger Lösungen in Chinolin: v. AU., KR. — Gibt beim Behandeln mit Natriumdichromat in Essigsäure + verd. Schwefelsäure unterhalb 10° und anschließenden Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Bisulfit-Lösung auf 70° N.N'-Bis-[4-chlor-phenyl]-benzidin (W., W.).

4.4'-Dichlor-diphenylamin $C_{12}H_9NCl_2 = (C_6H_4Cl)_2NH$ (H 609). Bestätigung der Konstitution: CHAPMAN, *Soc.* **1930**, 2462. — *B.* Durch Behandeln von diazotiertem 4.4'-Diamino-N-formyl-diphenylamin mit Kupfer(I)-chlorid und anschließende Hydrolyse mit alkoh. Salzsäure (BURTON, GIBSON, *Soc.* **1926**, 2246). — Krystalle (aus Petroläther). F: 71—72° (B., G.), 78—79° (CH.).

N-[β-Oxy-äthyl]-4-chlor-anilin $C_8H_{10}ONCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus 4-Chlor-carbanilsäure-[β-chlor-äthylester] beim Erhitzen mit 4—5 Mol 20%iger wäßriger oder besser alkoholischer Alkalilauge (ADAMS, SEGUR, *Am. Soc.* **45**, 789). — Nadeln (aus Äther + Ligroin oder Alkohol). F: 77—77,5° (A., S.), 77,5° (SAUNDERS, *Soc.* **121**, 2675). — Liefert mit der äquivalenten Menge Chlorsulfonsäure in Tetrachloräthan β-[4-Chlor-anilino]-äthylschwefelsäure (s. u.) (SAUNDERS).

N-[β-Phenoxy-äthyl]-4-chlor-anilin $C_{14}H_{14}ONCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-anilin und p-Toluolsulfonsäure-[β-phenoxy-äthylester] in Sodalösung auf dem Wasserbad (PEACOCK, BHATTACHARYA, RAO, *Soc.* **1929**, 1927). — Kp_{11}: 228°.

Schwefelsäure-mono-β-[(4-chlor-anilino)-äthylester], β-[4-Chlor-anilino]-äthylschwefelsäure $C_8H_{10}O_4NClS = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_3H$. *B.* Aus N-[β-Oxy-äthyl]-4-chlor-anilin und Chlorsulfonsäure in Tetrachloräthan (SAUNDERS, *Soc.* **121**, 2675). — Nadeln (aus Alkohol). F: 217° (Zers.).

N-[γ-Oxy-propyl]-4-chlor-anilin $C_9H_{12}ONCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-carbanilsäure-[γ-chlor-propylester] mit 4 Mol alkoh. Kalilauge (PIERCE, ADAMS, *Am. Soc.* **45**, 794). — Strohgelbes Öl. $Kp_{3,5}$: 167°. D_{20}^{20}: 1,205. n_D^{19}: 1,580. — Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Dunkelfärbung.

N-Methylen-4-chlor-anilin $C_7H_6NCl = C_6H_4Cl \cdot N:CH_2$. Vgl. unter trimerem Methylen-4-chlor-anilin (H **26**, 4; Syst. Nr. 3796) (vgl. MILLER, WAGNER, *Am. Soc.* **54** [1932], 3698; W., EISNER, *Am. Soc.* **59** [1937], 881).

4-Chlor-phenylisocyanid $C_7H_4NCl = C_6H_4Cl \cdot NC$. *B.* Durch allmähliches Eintragen einer Lösung von 4-Chlor-anilin in Chloroform in alkoh. Kalilauge bei 50—60° (INGOLD, *Soc.* **125**, 97). — Nadeln (aus absol. Äther). F: 71°. Bräunt sich am Licht. — Liefert bei der Hydrolyse mit verd. Salzsäure Ameisensäure und 4-Chlor-anilin.

N-[α-Brom-benzyl]-4-chlor-anilin $C_{13}H_{11}NClBr = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CHBr \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoesäure-[α-brom-benzylester] und 4-Chlor-anilin (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* **48**, 658). — Liefert beim Behandeln mit 20%iger Natronlauge N-Benzyliden-4-chlor-anilin.

N-Benzyliden-4-chlor-anilin, Benzaldehyd-[4-chlor-anil] $C_{13}H_{10}NCl = C_6H_4Cl \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ (H 610; E I 305). *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. — F: 60° (korr.) (BOGERT, CORBITT, *Am. Soc.* **48**, 784). — Gibt beim Verschmelzen mit Schwefel bei ca. 252°, zuletzt unter 245 mm Druck 6-Chlor-2-phenyl-benzthiazol (Syst. Nr. 4199) (B., C.).

N-[2.4-Dinitro-benzyliden]-4-chlor-anilin, 2.4-Dinitro-benzaldehyd-[4-chlor-anil] $C_{13}H_8O_4N_3Cl = C_6H_4Cl \cdot N:CH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-benzaldehyd und 4-Chlor-anilin in siedendem Alkohol (DOWNEY, LOWY, *Am. Soc.* **45**, 1062) unter Zusatz einiger Tropfen Eisessig (BENNETT, PRATT, *Soc.* **1929**, 1466). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol, Aceton oder Benzol). F: 161,5° (D., L.), 158° (B., P.). Unlöslich in Wasser (D., L.). — Wird durch 20%ige Salzsäure hydrolysiert (D., L.).

N-[2.4.6-Trinitro-benzyliden]-4-chlor-anilin, 2.4.6-Trinitro-benzaldehyd-[4-chlor-anil] $C_{13}H_7O_6N_4Cl = C_6H_4Cl \cdot N:CH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-benzaldehyd und 4-Chlor-

anilin in Eisessig oder heißem Alkohol (LOWY, BALDWIN, *Am. Soc.* **48**, 1962). — Gelbe, lichtempfindliche Krystalle (aus Aceton). F: 180°. Löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser. — Wird durch Salzsäure in die Komponenten gespalten.

Benzaldoxim-N-[4-chlor-phenyläther], N-[4-Chlor-phenyl]-isobenzaldoxim $C_{13}H_{10}ONCl$ = $C_6H_4Cl·N(:O):CH·C_6H_5$. *B.* Bei 20-stdg. Aufbewahren von äquimolekularen Mengen 4-Chlor-1-nitroso-benzol und Styrol in wenig Chloroform bei 5° (INGOLD, WEAVER, *Soc.* **125**, 1462). Aus [4-Chlor-phenyl]-hydroxylamin und Benzaldehyd (BAMBERGER, *B.* **57**, 2087). — Nadeln oder Blättchen (aus Chloroform + Äther). F: 172—173° (I., W.), 177,5—178° (B.).

3-Nitro-benzaldoxim-N-[4-chlor-phenyläther], N-[4-Chlor-phenyl]-3-nitro-isobenzaldoxim $C_{13}H_9O_3N_2Cl$ = $C_6H_4Cl·N(:O):CH·C_6H_4·NO_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BAMBERGER, *B.* **57**, 2087). — Goldgelbe Nadeln. F: 179—180°.

4-Nitro-benzaldoxim-N-[4-chlor-phenyläther], N-[4-Chlor-phenyl]-4-nitro-isobenzaldoxim $C_{13}H_9O_3N_2Cl$ = $C_6H_4Cl·N(:O):CH·C_6H_4·NO_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (BAMBERGER, *B.* **57**, 2087). — Gelbe Prismen. F: 192°.

Zimtaldoxim-N-[4-chlor-phenyläther], N-[4-Chlor-phenyl]-isozimtaldoxim $C_{15}H_{12}ONCl$ = $C_6H_4Cl·N(:O):CH·CH:CH·C_6H_5$. *B.* Aus [4-Chlor-phenyl]-hydroxylamin und Zimtaldehyd (BAMBERGER, *B.* **57**, 2087). — Hellgelbe Nadeln. F: 176—176,5°.

Benzylidenacetophenon-[4-chlor-anil], Chalkon-[4-chlor-anil] $C_{21}H_{16}NCl$ = $C_6H_4Cl·N:C(C_6H_5)·CH:CH·C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen eines Gemisches aus Benzylidenacetophenon, 4-Chlor-anilin und wasserfreiem Natriumacetat auf 175° (MOYER, DAINS, *Am. Soc.* **50**, 2296). — Nadeln (aus Alkohol). F: 167°.

Acetylaceton-mono-[4-chlor-anil] $C_{11}H_{12}ONCl$ = $C_6H_4Cl·N:C(CH_3)·CH_2·CO·CH_3$ bzw. desmotrope Form. *B.* Durch Kochen von 4-Chlor-anilin mit Acetylaceton (ROBERTS, TURNER, *Soc.* **1927**, 1842). — Prismen (aus Petroläther). F: 60—61°.

3-[4-Chlor-phenyliminomethyl]-d-campher bzw. **3-[4-Chlor-anilinomethylen]-d-campher**, Methylencampher-p-chloranilid $C_{17}H_{20}ONCl$ = $C_6H_4Cl·N:CH·HC\langle\frac{}{OC}\rangle C_8H_{14}$ bzw. $C_6H_4Cl·NH·CH:C\langle\frac{}{OC}\rangle C_8H_{14}$. *B.* Aus 3-Oxymethylen-d-campher und 4-Chlor-anilin in wäßrig-methylalkoholischer Essigsäure (RUPE, DIEHL, *Helv.* **5**, 907). — Prismen (aus Aceton + Wasser). F: 167—169°. Leicht löslich in Aceton, schwer in kaltem Ligroin.

Benzochinon-(1.4)-mono-[4-chlor-anil] $C_{12}H_8ONCl$ = $C_6H_4Cl·N:C_6H_4:O$. *B.* Durch Kochen von 4'-Chlor-4-oxy-diphenylamin mit gelbem Quecksilber(II)-oxyd in Benzol oder mit Chromtrioxyd in Eisessig (BRADFIELD, COOPER, ORTON, *Soc.* **1927**, 2856). — Dunkelrote Prismen. F: 83,5°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol, kaltem Benzin und Eisessig, unlöslich in Wasser.

N-Phenacyliden-4-chlor-anilin, ω-[4-Chlor-phenylimino]-acetophenon $C_{14}H_{10}ONCl$ = $C_6H_4Cl·N:CH·CO·C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von N-Phenacyl-[4-chlor-anilin] mit 1 Mol Isobutyljodid in Gegenwart von überschüssigem Kaliumcarbonat auf dem Wasserbad (WEDEKIND, BRUCH, *A.* **471**, 111). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 196°. Schwer löslich in Äther.

2-[4-Chlor-anilino]-2-methyl-pentanon-(4) $C_{12}H_{16}ONCl$ = $C_6H_4Cl·NH·C(CH_3)_2·CH_2·CO·CH_3$. *B.* Durch mehrwöchiges Aufbewahren von Phenylhydroxylamin mit Mesityloxyd in Äther und Behandeln des entstandenen 2-[N-Phenyl-hydroxylamino]-2-methyl-pentanons-(4) mit 1n-Salzsäure (BANFIELD, KENYON, *Soc.* **1926**, 1624). Durch Einw. von 1n-Salzsäure auf 2-[N-Phenylhydroxylamino]-2-methyl-pentanon-(4)-[oxim-N-phenyläther] (Syst. Nr. 1932) (BANFIELD, KENYON, *Soc.* **1926**, 1614, 1623). — Goldgelbe Flüssigkeit. Kp_{11}: 169—172°. — Zersetzt sich bei der Destillation teilweise unter Bildung von 4-Chlor-anilin und Mesityloxyd. Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Methylisobutylcarbinol, 4-Chlor-anilin und Anilin. Beim Erwärmen mit Acetanhydrid entstehen 4-Chlor-acetanilid und Mesityloxyd.

Semicarbazon $C_{13}H_{19}ON_4Cl$ = $C_6H_4Cl·NH·C(CH_3)_2·CH_2·C(CH_3):N·NH·CO·NH_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 125° (BANFIELD, KENYON, *Soc.* **1926**, 1623).

Salicylaldoxim-N-[4-chlor-phenyläther], N-[4-Chlor-phenyl]-isosalicylaldoxim $C_{13}H_{10}O_2NCl$ = $C_6H_4Cl·N(:O):CH·C_6H_4·OH$. *B.* Aus [4-Chlor-phenyl]-hydroxylamin und Salicylaldehyd (BAMBERGER, *B.* **57**, 2087). — Hellgelbe Nadeln. F: 179,5—180,5°.

Anisaldoxim-N-[4-chlor-phenyläther], N-[4-Chlor-phenyl]-isoanisaldoxim $C_{14}H_{12}O_2NCl$ = $C_6H_4Cl·N(:O):CH·C_6H_4·O·CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BAMBERGER, *B.* **57**, 2087). — Nadeln. F: 174—175°.

4-Methoxy-zimtaldehyd-[4-chlor-anil] $C_{16}H_{14}ONCl$ = $C_6H_4Cl·N:CH·CH:CH·C_6H_4·O·CH_3$. *B.* Aus den Komponenten in Alkohol (VORLÄNDER, GIESELER, *J. pr.* [2] **121**, 239). —

Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 133° (korr.) enantiotrop krystallin-flüssig, wird bei 147° (korr.) klar. Beim Abkühlen tritt vorübergehend eine weitere krystallin-feste Phase auf.

5-Chlor-vanillin-[4-chlor-anil] $C_{14}H_{11}O_2NCl_2 = C_6H_4Cl \cdot N:CH \cdot C_6H_2Cl(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus den Komponenten in siedendem Alkohol (HANN, JAMIESON, REID, *Am. Soc.* **51**, 2587). — Orangegelbes krystallines Pulver (aus Alkohol). F: 128° (korr.). — Wird beim Erwärmen hellgelb. — Pikrat $C_{14}H_{11}O_2NCl_2 + C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Körner (aus Alkohol). F: 215° (korr.).

5-Jod-vanillin-[4-chlor-anil] $C_{14}H_{11}O_2NClI = C_6H_4Cl \cdot N:CH \cdot C_6H_2I(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus den Komponenten in Alkohol (HANN, *J. Washington Acad.* **14**, 83; *C.* **1924** I, 2110). — Rote Nadeln (aus Alkohol), die beim Zerreiben ein orangefarbenes Pulver ergeben. F: 110—111° (Zers.).

2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[4-chlor-anil]-(4) bzw. **4-[4-Chlor-anilino]-naphthochinon-(1.2)** $C_{16}H_{10}O_2NCl$, Formel I bzw. II. *B.* Aus 4-Chlor-anilin und Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) (CASSELLA & Co., D.R.P. 400565; *Frdl.* **14**, 755). — Gibt beim Erhitzen mit Schwefel und etwas Jod in Naphthalin bzw. bei der Einw. einer Lösung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure schwarzviolette Küpenfarbstoffe.

I. O; ·OH; N·C_6H_4Cl II. O; :O; NH·C_6H_4Cl

Ameisensäure-[4-chlor-anilid], 4-Chlor-formanilid $C_7H_6ONCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CHO$ (H 611; E I 306). *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-anilin mit Ameisensäure (D: 1,2) (vgl. H 611) bis zur Bildung von zwei Schichten (FARROW, INGOLD, *Soc.* **125**, 2552). Entsteht als Hauptprodukt neben 2-Chlor-formanilid beim Behandeln von Formanilid mit 0,5 Mol p-Toluolsulfonsäure-dichloramid in Eisessig in Gegenwart von etwas konz. Salzsäure bei 20° (ORTON, BRADFIELD, *Soc.* **1927**, 988, 995). — F: 101° (FONTEIN, *R.* **47**, 650). — Das Silbersalz liefert bei der Einw. von Methyljodid in Äther N-[4-Chlor-phenyl]-formiminomethyläther (FA., I.). — AgC_7H_5ONCl (FA., I.).

N-[4-Chlor-phenyl]-formiminomethyläther $C_8H_8ONCl = C_6H_4Cl \cdot N:CH \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des 4-Chlor-formanilids bei 2-tägigem Aufbewahren mit Methyljodid in Äther (FARROW, INGOLD, *Soc.* **125**, 2552). — Öl. Kp: 230—231°. — Liefert bei der Einw. von N-[4-Brom-phenyl]-hydroxylamin in Alkohol bei 60° N-Oxy-N'-[4-chlor-phenyl]-N-[4-brom-phenyl]-formamidin (Syst. Nr. 1932).

Essigsäure-[4-chlor-anilid], 4-Chlor-acetanilid $C_8H_8ONCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 611; E I 306). *B.* Als Hauptprodukt neben 2-Chlor-acetanilid beim Behandeln von 2 Mol Acetanilid mit ca. 1 Mol p-Toluolsulfonsäure-dichloramid in Gegenwart von 0,1 Mol konz. Salzsäure bei 20° in Chloroform, Eisessig, 50%iger Essigsäure oder Methanol (ORTON, BRADFIELD, *Soc.* **1927**, 993). Entsteht ferner beim Chlorieren von Acetanilid mit Salzsäure und Wasserstoffperoxyd (LEULIER, *Bl.* [4] **35**, 1326) oder mit 5-Chlor-2-methoxy-phenyljodidchlorid in Chloroform (INGOLD, SMITH, VASS, *Soc.* **1927**, 1249). Bildung aus N-Chlor-acetanilid s. dort (S. 295). Beim Erhitzen von 4-Chlor-anilin mit überschüssigem Eisessig unter Abdestillieren des Wassers (SIDGWICK, RUBIE, *Soc.* **119**, 1013). — Trennung von 2-Chlor-acetanilid durch Sublimation des leichter flüchtigen 2-Chlor-acetanilids: OR., BR., *Soc.* **1927**, 986, 992.

Krystalle (aus Wasser). E: 179,0° (OWEN, *Soc.* **123**, 3395; ORTON, OW., *Soc.* **125**, 767). F: 178,4° (SIDGWICK, RUBIE, *Soc.* **119**, 1014), 177° (WEDEKIND, BRUCH, *A.* **471**, 111 Anm. 2), 175° (INGOLD, SMITH, VASS, *Soc.* **1927**, 1249). Existiert daneben in einer ca. 10° tiefer schmelzenden Form (JONES, ORTON, *Soc.* **95** [1909], 1060; OW., *Soc.* **123**, 3394; OR., OW., *Soc.* **125**, 766). Dampfdruck bei 100°: 0,918 mm (SI., R., *Soc.* **119**, 1023). Schmelzwärme: 9,74 kcal/Mol (SI., R., *Soc.* **119**, 1020). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung: PORTER, WILBUR, *Am. Soc.* **49**, 2146. Fast unlöslich in Wasser und Alkalien (OR., BRADFIELD, *Soc.* **1927**, 993). Löslichkeit (g in 100 g Lösung) in Wasser zwischen 65,5° (0,095) und 169° (3,85) und in Benzol zwischen 96,5° (4,21) und 172° (93,62): SI., R., *Soc.* **119**, 1015, 1017, 1019. Dichten von Lösungen in Methanol und in Aceton: BURROWS, JAMES, *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **59**, 228. Thermische Analyse des binären Systems mit 2-Chlor-acetanilid: OR., OW., *Soc.* **125**, 767; mit 2.4-Dichlor-acetanilid (Eutektikum bei 127,6° und 38,1% 4-Chlor-acetanilid): OW., *Soc.* **123**, 3393, 3397. Lösungswärme in Benzol: SI., R., *Soc.* **119**, 1023. — Zur Geschwindigkeit der Einw. von Chlor in 40%iger Essigsäure (H 612; E I 306) bei Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 18° vgl. OR., SOPER, WILLIAMS, *Soc.* **1928**, 1000. — Einfluß auf den Schwefelstoffwechsel des Hundes: COMBS, HELE, *Biochem. J.* **20**, 609, 611.

Chloressigsäure-[4-chlor-anilid] $C_8H_7ONCl_2 = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$ (H 612; E I 306). *B.* Aus 4-Chlor-anilin und Chloracetylchlorid (vgl. H 612) in Benzol bei Gegenwart von Natronlauge unterhalb 60° (HILL, KELSEY, *Am. Soc.* **44**, 2359). — Sehr schwer löslich in Benzol. — Liefert bei mehrtägiger Einw. von alkoh. Ammoniak Aminoessigsäure-[4-chlor-anilid] (S. 331) und Iminodiessigsäure-bis-[4-chlor-anilid] (S. 331).

Thioessigsäure-[4-chlor-anilid], 4-Chlor-thioacetanilid $C_8H_8NClS = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CS\cdot CH_3$ (H 612). *B.* Beim Schmelzen von Monothiomalonsäure-mono-[4-chlor-anilid] (s. u.) (WORRALL, *Am. Soc.* **46**, 2837). — Nadeln (aus Alkohol). F: 141—142°.

Propionsäure-[4-chlor-anilid] $C_9H_{10}ONCl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$ (H 612; E I 306). *B.* Aus Propionsäure und 4-Chlor-anilin (FONTEIN, *R.* **47**, 649).

β-Chlor-propionsäure-[4-chlor-anilid] $C_9H_9ONCl_2 = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus β-Chlor-propionylchlorid und 4-Chlor-anilin in siedendem Aceton (MAYER, VAN ZÜTPHEN, PHILIPPS, *B.* **60**, 860; Höchster Farbw., D.R.P. 415096; *C.* **1925** II, 1094; *Frdl.* **15**, 339). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 125°. — Liefert beim Schmelzen mit Aluminiumchlorid 6-Chlor-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (Syst. Nr. 3183).

Buttersäure-[4-chlor-anilid] $C_{10}H_{12}ONCl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Buttersäure mit 4-Chlor-anilin (FONTEIN, *R.* **47**, 650). Ein durch N-Chlor-butyranilid verunreinigtes Präparat entsteht beim Behandeln von Butyranilid mit Hypochlorit in essigsaurer Lösung (F.). — Nadeln (aus Wasser). F: 104°.

β-Chlor-buttersäure-[4-chlor-anilid] $C_{10}H_{11}ONCl_2 = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Chlor-butyrylchlorid und 4-Chlor-anilin in siedendem Aceton (MAYER, VAN ZÜTPHEN, PHILIPPS, *B.* **60**, 860). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 104°. — Liefert beim Schmelzen mit Aluminiumchlorid 6-Chlor-2-oxo-4-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin.

Thiovaleriansäure-[4-chlor-anilid] $C_{11}H_{14}NClS = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CS\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-phenylsenföl und überschüssigem Butylmagnesiumbromid in Äther (WORRALL, *Am. Soc.* **47**, 2975). — Nadeln. F: 101,5—102°.

Benzoesäure-[4-chlor-anilid] $C_{13}H_{10}ONCl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (H 612; E I 306). *B.* Neben Benzoesäure-[2-chlor-anilid] beim Behandeln von 1 Mol Benzanilid mit 0,5 Mol p-Toluolsulfonsäure-dichloramid in Eisessig in Gegenwart von Salzsäure (ORTON, BRADFIELD, *Soc.* **1927**, 988, 995).

4-Chlor-N-benzoyl-diphenylamin $C_{19}H_{14}ONCl = C_6H_4Cl\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Chlor-diphenylamin mit Benzoylchlorid (CHAPMAN, *Soc.* **127**, 1997). Durch Erhitzen von N-Phenyl-benzimino-[4-chlor-phenyl]-äther (S. 156) auf 280—290° (CH., *Soc.* **127**, 1997) oder von N-[4-Chlor-phenyl]-benziminophenyläther (s. u.) auf 280—310° (CH., *Soc.* **1927**, 1746). — Prismen (aus Alkohol). F: 109—109,5° (CH., *Soc.* **127**, 1997), 110° (CH., *Soc.* **1927**, 1746).

4.4'-Dichlor-N-benzoyl-diphenylamin $C_{19}H_{13}ONCl_2 = (C_6H_4Cl)_2N\cdot CO\cdot C_6H_5$ (H 613). Bestätigung der Konstitution: CHAPMAN, *Soc.* **1930**, 2462.

N-[4-Chlor-phenyl]-benziminophenyläther $C_{19}H_{14}ONCl = C_6H_4Cl\cdot N:C(C_6H_5)\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Behandlung einer Lösung von Phenol und Natrium in absol. Alkohol mit einer äther. Lösung von Benzoesäure-[4-chlor-phenylimid]-chlorid in Wasserstoff-Atmosphäre (CHAPMAN, *Soc.* **1927**, 1746). — Prismen (aus Alkohol). F: 110°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol. — Liefert beim Erhitzen auf 280—310° 4-Chlor-N-benzoyl-diphenylamin. Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 267° und 270°: CH., *Soc.* **1927**, 1750. — $C_{19}H_{14}ONCl + H_2SO_4$. Unlöslich in Äther (CH., *Soc.* **1927**, 1749).

N-[4-Chlor-phenyl]-benzimino-[2.4.6-trichlor-phenyläther] $C_{19}H_{11}ONCl_4 = C_6H_4Cl\cdot N:C(C_6H_5)\cdot O\cdot C_6H_2Cl_3$. *B.* Aus Benzoesäure-[4-chlor-phenylimid]-chlorid und 2.4.6-Trichlor-phenolnatrium in Alkohol + Äther (CHAPMAN, *Soc.* **1929**, 570). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 121—122°. Ziemlich leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol. — Liefert beim Erhitzen auf 250—270° 2.4.6.4'-Tetrachlor-N-benzoyl-diphenylamin.

Benzoesäure-[4-chlor-phenylimid]-chlorid, N-[4-Chlor-phenyl]-benzimidchlorid $C_{13}H_9NCl_2 = C_6H_4Cl\cdot N:CCl\cdot C_6H_5$ (H 613; E I 306). Kp_{20}: 220—224° (CHAPMAN, *Soc.* **1927**, 1746). — Liefert mit Phenolnatrium in Alkohol + Äther N-[4-Chlor-phenyl]-benziminophenyläther, reagiert analog mit 2.4.6-Trichlor-phenolnatrium.

Monothiomalonsäure-mono-[4-chlor-anilid] $C_9H_8O_2NClS = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CS\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Verseifung von Acetylmonothiomalonsäure-äthylester-[4-chlor-anilid] (S. 331) mit 10%iger Natronlauge bei Raumtemperatur (WORRALL, *Am. Soc.* **46**, 2836). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 113—114° unter Bildung von Thioessigsäure-[4-chlor-anilid].

Bernsteinsäure-bis-[4-chlor-anilid], N.N'-Bis-[4-chlor-phenyl]-succinamid $C_{16}H_{14}O_2N_2Cl_2 = [C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2-]_2$. *B.* Beim Erhitzen eines Gemisches aus Bernsteinsäure und 4-Chlor-anilin auf 200° (SANNA, REPETTO, *G.* **57**, 779). — Nadeln. F: 246°. Ist unzersetzt destillierbar. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol und in Aceton.

Chlorfumarsäure-bis-[4-chlor-anilid] $C_{16}H_{11}O_2N_2Cl_3 = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CCl:CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus Chlorfumarsäure-dichlorid und 4-Chlor-anilin in Äther (CHATTAWAY, PARKES, *Soc.* **125**, 466). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 223°. Schwer löslich in Alkohol.

Phthalsäure-mono-[4-chlor-anilid], N-[4-Chlor-phenyl]-phthalamidsäure $C_{14}H_{10}O_3NCl$ = $C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 614). *B.* Aus Phthalsäureanhydrid und 4-Chlor-anilin in Chloroform (SHERRILL, SCHAEFFER, SHOYER, *Am. Soc.* **50**, 484). — Nadeln (aus Chloroform). Schmilzt bei 187,5° unter Bildung von N-[4-Chlor-phenyl]-phthalimid.

Phthalsäure-bis-[4-chlor-anilid], N.N'-Bis-[4-chlor-phenyl]-phthalamid $C_{20}H_{14}O_2N_2Cl_2$ = $C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 4-Chlor-anilin und Phthalylchlorid (SHERRILL, SCHAEFFER, SHOYER, *Am. Soc.* **50**, 485). — Nicht rein erhalten. Pulver. F: 233°. — Geht beim Umkrystallisieren aus heißem Alkohol oder Kochen mit Eisessig in N-[4-Chlor-phenyl]-phthalimid über.

4-Chlor-carbanilsäure-[β-chlor-äthylester] $C_9H_9O_2NCl_2$ = $C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Chlorameisensäure-[β-chlor-äthylester] (E II **3**, 10) und 4-Chlor-anilin in Benzol (ADAMS, SEGUR, *Am. Soc.* **45**, 787). — Nadeln (aus Benzol). F: 62—63°. — Gibt beim Kochen mit 1—1,5 Mol wäßriger oder alkoholischer Natronlauge 3-[4-Chlor-phenyl]-oxazolidon-(2) (Syst. Nr. 4271), mit 4—5 Mol Natronlauge N-[β-Oxy-äthyl]-4-chlor-anilin.

4-Chlor-carbanilsäure-[γ-chlor-propylester] $C_{10}H_{11}O_2NCl_2$ = $C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Chlorameisensäure-[γ-chlor-propylester] und 4-Chlor-anilin in Wasser (PIERCE, ADAMS, *Am. Soc.* **45**, 792). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 53—53,5°. $Kp_{3,5}$: 193°.

4-Chlor-carbanilsäure-butylester $C_{11}H_{14}O_2NCl$ = $C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-anilin und Chlorameisensäure-butylester in Äther bei Gegenwart von Pyridin (CHATTAWAY, SAERENS, *Soc.* **117**, 710). — Prismen. F: 72°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

4-Chlor-phenylharnstoff $C_7H_7ON_2Cl$ = $C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (H 615; E I 307). *B.* Durch Kochen von Phenylharnstoff mit unterchloriger Säure in Wasser und anschließendes Behandeln mit Schwefeldioxyd (ELLIOTT, *Soc.* **123**, 808). Beim Erwärmen von N'-Chlor-N-phenylharnstoff mit Wasser (E.). — F: 212° (E.). — Liefert beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure (10% SO_3) auf 60° 4-Chlor-2-sulfo-phenylharnstoff (SCOTT, *Soc.* **123**, 3191, 3197).

N-Äthyl-N'-[4-chlor-phenyl]-harnstoff $C_9H_{11}ON_2Cl$ = $C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Äthylisocyanat mit 4-Chlor-anilin in Äther auf dem Wasserbad (KNIPHORST, *R.* **44**, 704). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 200°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol, leicht in warmem Alkohol und Chloroform. — Liefert beim Behandeln mit absol. Salpetersäure, erst bei —15°, zuletzt kurze Zeit bei Raumtemperatur N-Nitro-N-äthyl-N'-[4-chlor-2.6-dinitro-phenyl]-harnstoff.

N-Phenyl-N'-[4-chlor-phenyl]-harnstoff, 4-Chlor-carbanilid $C_{13}H_{11}ON_2Cl$ = $C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 615). *B.* Aus Phenyl-[4-chlor-phenyl]-carbodiimid (S. 330) beim Kochen mit Wasser oder beim Aufbewahren in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (INGOLD, *Soc.* **125**, 97). In geringer Menge bei der thermischen Zersetzung von N-Oxy-N-phenyl-N'-[4-chlor-phenyl]-formamidin (I.; vgl. BURKHARDT, LAPWORTH, ROBINSON, *Soc.* **127**, 2234). — F: 238—242°.

4.4'-Dichlor-carbanilid, N.N'-Bis-[4-chlor-phenyl]-harnstoff $C_{13}H_{10}ON_2Cl_2$ = $(C_6H_4Cl \cdot NH)_2CO$ (H 615). *B.* Aus 4.4'-Dichlor-diphenylcarbodiimid (S. 330) bei der Einw. von wäßrig-alkoholischer Salzsäure oder beim Kochen mit Wasser (INGOLD, *Soc.* **125**, 100). In geringer Menge bei der thermischen Zersetzung von N-Oxy-N.N'-bis-[4-chlor-phenyl]-formamidin (I.; vgl. BURKHARDT, LAPWORTH, ROBINSON, *Soc.* **127**, 2234).

N.N'-Bis-[4-chlor-phenyl]-guanidin $C_{13}H_{11}N_3Cl_2$ = $(C_6H_4Cl \cdot NH)_2C:NH$ bzw. desmotrope Form (H 615). F: 145,5—146,5° (NAUNTON, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 378 T; *C.* **1927** I, 368). — Verhalten als Vulkanisationsbeschleuniger: N.

[4-Chlor-phenyl]-thioharnstoff $C_7H_7N_2ClS$ = $C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Chlor-phenylsenföl mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak (CHATTAWAY, HARDY, WATTS, *Soc.* **125**, 1553). — Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol). F: 174,5° (korr.) (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1706), 178° (CH., H., W.), 183° (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **134** [1932], 299). — Gibt beim Behandeln mit Brom in Chloroform 6-Chlor-2-amino-benzthiazol-hydrodibromid (Syst. Nr. 4278) (DYSON, HUNTER, MORRIS, *Soc.* **1927**, 1190; DY., Mitarb., *J. indian Chem. Soc.* **8** [1931], 167). Liefert bei der Umsetzung mit Quecksilber(II)-nitrit eine Verbindung $C_7H_8O_5N_4S_2Hg_3$ (RÂY, DAS, *Soc.* **121**, 327). Gibt beim Kochen mit Chlorpikrin in Alkohol eine Verbindung $C_9H_7N_3Cl_2S$ (F: 245—246°) (RÂY, DAS, *Soc.* **121**, 326).

N.N-Dimethyl-N'-[4-chlor-phenyl]-thioharnstoff $C_9H_{11}N_2ClS$ = $C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CS \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Erwärmen von 4-Chlor-phenylsenföl mit einer 33%igen alkoholischen Dimethylamin-Lösung (HUNTER, STYLES, *Soc.* **1927**, 1211, 1213). — Prismen (aus absol. Alkohol). F: 152°. — Gibt bei Einw. von Brom in Chloroform 6-Chlor-2-dimethylamino-benzthiazol-hydrotribromid (Syst. Nr. 4341).

N-Phenyl-N'-[4-chlor-phenyl]-thioharnstoff, 4-Chlor-thiocarbanilid $C_{13}H_{11}N_2ClS$ = $C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 616). Gibt beim Erhitzen mit ca. 60%iger Schwefelsäure im Dampf-

strom 4-Chlor-phenylsenföl (CHATTAWAY, HARDY, WATTS, *Soc.* **125**, 1553). Liefert beim Kochen mit Brom in Chloroform und Behandeln des entstandenen Bromadditionsprodukts mit schwefliger Säure 2-[4-Chlor-anilino]-benzthiazol (Syst. Nr. 4278) (DYSON, HUNTER, SOYKA, *Soc.* **1929**, 463).

N.N'-Bis-[4-chlor-phenyl]-thioharnstoff, 4.4'-Dichlor-thiocarbanilid $C_{13}H_{10}N_2Cl_2S$ = $(C_6H_4Cl\cdot NH)_2CS$ (H 616; E I 307). *B.* Aus 4-Chlor-anilin und Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Schwefeldichlorid (SNEDKER, *J. Soc. chem. Ind.* **44**, 76 T; *C.* **1925** I, 1707). Beim Kochen von 4-Chlor-anilin mit Thiophosgen in Wasser, zuletzt unter Zugabe von Kaliumcarbonat (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1703, 1706). Aus 4-Chlor-anilin und 4-Chlor-phenylsenföl in Chloroform (DY., G., HUNTER, *Soc.* **1926**, 3042). Beim Kochen des nicht näher beschriebenen Ammoniumsalzes der [4-Chlor-phenyl]-dithiocarbamidsäure mit Wasser (DAINS, IRVIN, HARREL, *Am. Soc.* **43**, 614 Anm. 4). — F: 173—174° (NAUNTON, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 377 T; *C.* **1927** I, 368), 176° (DY., G., HU.), 176° (korr.) (DY., G.). — Liefert bei längerem Erhitzen auf 200—210° ein schwefelfreies chloroformlösliches Harz (polymeres 4.4'-Dichlor-diphenylcarbodiimid ?) (HERZOG, *Öst. Chemiker-Ztg.* **24**, 78; *C.* **1921** IV, 360). Gibt mit Brom in siedendem Chloroform 6-Chlor-2-[4-chlor-anilino]-benzthiazol-hydrotribromid (Syst. Nr. 4278) (DYSON, HUNTER, SOYKA, *Soc.* **1929**, 463). — Verhalten als Vulkanisationsbeschleuniger: N.

N.N'-Methylen-bis-[4-chlor-carbanilsäure-äthylester] $C_{19}H_{20}O_4N_2Cl_2$ = $C_6H_4Cl\cdot N(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot N(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine methylalkoholische Lösung von Carbanilsäure-äthylester (DATTA, CHATTERJEE, *Am. Soc.* **44**, 1542). — Nadeln (aus Alkohol). F: 87°.

Kohlensäure-dichlorid-[4-chlor-anil], 4-Chlor-phenylisocyaniddichlorid, 4-Chlor-phenyliminophosgen $C_7H_4NCl_3$ = $C_6H_4Cl\cdot N{:}CCl_2$. *B.* Entsteht mitunter neben anderen Produkten bei der Chlorierung von Formanilid mit Thionylchlorid und Chlor in Chloroform unterhalb 10° (BLY, PERKINS, LEWIS, *Am. Soc.* **44**, 2902). Bildet sich in geringer Menge neben Phenylisocyaniddichlorid beim Behandeln von Phenylsenföl mit Chlor in Phenylisocyaniddichlorid (DYSON, HARRINGTON, *Soc.* **1942**, 151; vgl. SELL, ZIEROLD, *B.* **7** [1874], 1228, 1233; NEF, *A.* **270** [1892], 284; B., P., L., *Am. Soc.* **44**, 2900). — Kp_{30}: 135—137° (B., P., L.). — Liefert beim Kochen mit Eisessig 4-Chlor-acetanilid (B., P., L.). Gibt mit Anilin das Hydrochlorid des N.N'-Diphenyl-N''-[4-chlor-phenyl]-guanidins (s. u.) (B., P., L.; D., H., *Soc.* **1942**, 152). — Pharmakologische Wirkung: B., P., L., *Am. Soc.* **44**, 2898.

N.N'-Diphenyl-N''-[4-chlor-phenyl]-guanidin, 4-Chlor-triphenylguanidin $C_{19}H_{16}N_3Cl$ = $C_6H_4Cl\cdot N{:}C(NH\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 4-Chlor-phenylisocyaniddichlorid und Anilin unter Regelung der Reaktion durch Kühlung (BLY, PERKINS, LEWIS, *Am. Soc.* **44**, 2902) oder durch Erwärmen in Benzol-Lösung (DYSON, HARRINGTON, *Soc.* **1942**, 152). — Nadeln (aus Alkohol). F: 135—136° (B., P., L.), 136° (D., H.). — Hydrochlorid. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 247—250° (B., P., L.), 256° (D., H.).

Phenyl-[4-chlor-phenyl]-carbodiimid $C_{13}H_9N_2Cl$ = $C_6H_4Cl\cdot N{:}C{:}N\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt bei der thermischen Zersetzung von N-Oxy-N-phenyl-N'-[4-chlor-phenyl]-formamidin (Syst. Nr. 1932) (INGOLD, *Soc.* **125**, 90, 97; vgl. BURKHARDT, LAPWORTH, ROBINSON, *Soc.* **127**, 2234). — Viscose Flüssigkeit. Kp_{11}: 175° (I.). — Liefert beim Kochen mit Wasser oder beim Aufbewahren mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure N-Phenyl-N'-[4-chlor-phenyl]-harnstoff (I.).

Kohlensäure-bis-[4-chlor-anil], 4.4'-Dichlor-diphenylcarbodiimid $C_{13}H_8N_2Cl_2$ = $C_6H_4Cl\cdot N{:}C\cdot N{:}C_6H_4Cl$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt bei der thermischen Zersetzung von N-Oxy-N.N'-bis-[4-chlor-phenyl]-formamidin (INGOLD, *Soc.* **125**, 100; vgl. BURKHARDT, LAPWORTH, ROBINSON, *Soc.* **127**, 2234). — Gelbe viscose Flüssigkeit. Kp_{10}: 190° (I.). — Liefert bei der Einw. von wäßrig-alkoholischer Salzsäure oder beim Kochen mit Wasser N.N'-Bis-[4-chlor-phenyl]-harnstoff (I.).

4-Chlor-phenylisothiocyanat, 4-Chlor-phenylsenföl C_7H_4NClS = $C_6H_4Cl\cdot N{:}CS$ (H 616; E I 308). *B.* Durch Erhitzen von N-Phenyl-N'-[4-chlor-phenyl]-thioharnstoff mit ca. 60%iger Schwefelsäure im Dampfstrom (CHATTAWAY, HARDY, WATTS, *Soc.* **125**, 1553). — Zur Darstellung aus 4-Chlor-anilin und Thiophosgen in Wasser (E I 308) vgl. DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1702, 1706. — Anisartig riechende Nadeln oder Tafeln. F: 45° (korr.) (D., G., *Soc.* **125**, 1706; D., G., HUNTER, *Soc.* **1926**, 3042). — Gibt beim Erwärmen mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak [4-Chlor-phenyl]-thioharnstoff (CH., H., W.).

3-Oxy-naphthoesäure-(2)-[4-chlor-anilid], Naphthol AS-E $C_{17}H_{12}O_2NCl$ = $C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot OH$ (E I 308). Anwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen auf der Faser: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 403991; *Frdl.* **14**, 1035; Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 479713; *Frdl.* **16**, 932; L. DISERENS, Die neuesten Fortschritte in der Anwendung der Farbstoffe, 2. Aufl., 1. Bd. [Basel 1946], S. 348.

α.α-Dichlor-acetessigsäure-[4-chlor-anilid] $C_{10}H_8O_2NCl_3 = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge neben öligen Chlorierungsprodukten beim Sättigen einer äther. Suspension von Acetessigsäure-anilid mit Chlor (BÜLOW, KING, *A.* **439**, 212). — Krystalle (aus Benzin). F: 63—64°.

Formylmalonsäure-diäthylester-oxim-N-[4-chlor-phenyläther] $C_{14}H_{16}O_5NCl = C_6H_4Cl \cdot N(:O):CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Zur Konstitution vgl. BURKHARDT, LAPWORTH, *Soc.* **127**, 1747. — *B.* Aus Methylenmalonsäure-diäthylester und 4-Chlor-1-nitroso-benzol in heißem Chloroform (INGOLD, WEAVER, *Soc.* **125**, 1460). — Nadeln (aus 95%igem Alkohol). F: 122—123° (I., W.).

Acetylmonothiomalonsäure-äthylester-[4-chlor-anilid] $C_{13}H_{14}O_3NClS = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CS \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei Einw. von 4-Chlor-phenylsenföl auf Natriumacetessigester in Äther und Behandlung des Additionsprodukts mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure (WORRALL, *Am. Soc.* **46**, 2836). — Prismen (aus Alkohol + Wasser). F: 77—79°. — Liefert bei der Verseifung mit kalter 10%iger Natronlauge Monothiomalonsäure-mono-[4-chlor-anilid].

Aminoessigsäure-[4-chlor-anilid], Glycin-[4-chlor-anilid] $C_8H_9ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Neben Iminodiessigsäure-bis-[4-chlor-anilid] bei mehrtägiger Einw. von alkoh. Ammoniak auf Chloressigsäure-[4-chlor-anilid] (HILL, KELSEY, *Am. Soc.* **44**, 2359). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 81°. Schmilzt wasserfrei bei 64°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, weniger in Wasser, unlöslich in Äther oder Benzol. Die wasserfreie Substanz läßt sich nicht umkrystallisieren. Die wäßr. Lösung reagiert gegen Lackmus alkalisch und absorbiert Kohlendioxyd. — Liefert mit Schwefelkohlenstoff in Alkohol bei ca. 30° die Verbindung von Dithiocarboxyaminoessigsäure-[4-chlor-anilid] mit Glycin-[4-chlor-anilid] (s. u.).

Benzaminoessigsäure-[4-chlor-anilid], Hippursäure-[4-chlor-anilid] $C_{15}H_{13}O_2N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Aminoessigsäure-[4-chlor-anilid] und Benzoylchlorid in Benzol + Natronlauge (HILL, KELSEY, *Am. Soc.* 44, 2360). — Krystalle (aus Alkohol). F: 217—218°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Carbäthoxyaminoessigsäure-[4-chlor-anilid], Carbäthoxyglycin-[4-chlor-anilid] $C_{11}H_{13}O_3N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Aminoessigsäure-[4-chlor-anilid] und Chlorameisensäure-äthylester in Benzol + Natronlauge (HILL, KELSEY, *Am. Soc.* **44**, 2360). — Nadeln (aus Alkohol). F: 198°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, sehr schwer in Äther und heißem Wasser, unlöslich in Benzol. — Liefert bei mehrtägiger Einw. von alkoh. Kalilauge 3-[4-Chlor-phenyl]-hydantoin (Syst. Nr. 3587).

Dithiocarboxyaminoessigsäure-[4-chlor-anilid], Aminoaceto-p-chloraniliddithiocarbonsäure $C_9H_9ON_2ClS_2 = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS_2H$. — Verbindung mit Glycin-[4-chlor-anilid] $C_9H_9ON_2ClS_2 + C_8H_9ON_2Cl$. *B.* Aus Aminoessigsäure-[4-chlor-anilid] und Schwefelkohlenstoff in Alkohol bei ca. 30° (HILL, KELSEY, *Am. Soc.* 44, 2360). Lachsfarbene Täfelchen (aus Wasser). Ziemlich unbeständig. Beginnt bei 125—130° sich zu zersetzen; schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 155° zu einer gelben Flüssigkeit, die sich sofort zersetzt. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Wasser, unlöslich in Äther, Petroläther und Benzol. Liefert mit Chlorameisensäure-äthylester in Äther „Carbäthoxyaminoaceto-p-chloraniliddithiocarbamat" (s. u.) und Carbäthoxyaminoessigsäure-[4-chlor-anilid]. Liefert bei der Einw. von Quecksilber(II)-chlorid in Wasser 3-[4-Chlor-phenyl]-2-thiohydantoin (Syst. Nr. 3587).

„Carbäthoxyaminoaceto-p-chloraniliddithiocarbamat" $C_{12}H_{13}O_3N_2ClS_2 = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot S \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. — Nicht rein erhalten. — Liefert beim Erhitzen auf 140—145° unter 40 mm Druck 3-[4-Chlor-phenyl]-2-thio-hydantoin (HILL, KELSEY, *Am. Soc.* **44**, 2361).

Iminodiessigsäure-bis-[4-chlor-anilid] $C_{16}H_{15}O_2N_3Cl_2 = (C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2)_2NH$. *B.* Neben Aminoessigsäure-[4-chlor-anilid] bei mehrtägiger Einw. von alkoh. Ammoniak auf Chloressigsäure-[4-chlor-anilid] (HILL, KELSEY, *Am. Soc.* **44**, 2359). — Nadeln (aus Alkohol). F: 170—171°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester und Eisessig, unlöslich in Wasser, Äther und Benzol. — Hydrochlorid. Tafeln (aus chlorwasserstoffhaltigem Alkohol). Zersetzt sich bei hoher Temperatur ohne zu schmelzen. Schwer löslich in chlorwasserstoffhaltigem Alkohol.

Verbindung mit Aceton $C_{35}H_{36}O_5N_6Cl_4 = 2\,C_{16}H_{15}O_2N_3Cl_2 + C_3H_6O$. *B.* Beim Erwärmen von Iminodiessigsäure-bis-[4-chlor-anilid] mit Aceton (HILL, KELSEY, *Am. Soc.* **44**, 2368). — Krystalle. F: 250—251°. Unlöslich in Alkohol und Aceton, leicht löslich in Eisessig unter Aufspaltung.

N.4-Dichlor-acetanilid $C_8H_7ONCl_2 = C_6H_4Cl \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$ (H 618). Gleichgewicht der Reaktion $C_6H_4Cl \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 + HOCl$ bei 25° in Wasser: SOPER, *Soc.* **127**, 101; in 20%iger Essigsäure: So., SMITH, *Soc.* **1928**, 140.

Methansulfonsäure-[4-chlor-anilid] $C_7H_8O_2NClS = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot SO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Methansulfonsäurechlorid und 4-Chlor-anilin in Benzol (MARVEL, HELFRICK, BELSLEY, *Am. Soc.* **51**, 1273). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 148°. Löslich in 10%iger Natronlauge. — Wird beim Kochen mit 60%iger Schwefelsäure hydrolysiert.

Benzolsulfonsäure-[4-chlor-anilid] $C_{12}H_{10}O_2NClS = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ (H 618). *B.* Neben Benzolsulfonsäure-[2-chlor-anilid] beim Behandeln von 1 Mol Benzolsulfanilid mit 0,5 Mol p-Toluolsulfonsäure-dichloramid in Eisessig bei 20° in Gegenwart von 0,1 Mol Salzsäure (ORTON, BRADFIELD, *Soc.* **1927**, 988, 996). Bildung aus N-Chlor-benzolsulfanilid s. dort (S. 308). Durch Behandeln von diazotiertem N-Benzolsulfonyl-p-phenylendiamin mit Kupfer(I)-chlorid (GEBAUER-FÜLNEGG, JUSA, *M.* **50**, 66).

4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-[4-chlor-anilid] $C_{12}H_9O_2NClBrS = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Br$ (E I 309). *B.* Aus 4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid und überschüssigem 4-Chlor-anilin (MARVEL, SMITH, *Am. Soc.* **45**, 2697). — Krystalle (aus 60%igem Alkohol). F: 134°. Schwer löslich in kalter, löslich in heißer 10%iger Natronlauge.

3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-[4-chlor-anilid] $C_{12}H_9O_4N_2ClS = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Bei der Umsetzung von 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid mit 4-Chlor-anilin für sich oder beim Erwärmen in Gegenwart von Natronlauge (MARVEL, KINGSBURY, SMITH, *Am. Soc.* **47**, 167). — Krystalle (aus 60%igem Alkohol). F: 119,5°.

4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-[4-chlor-anilid] $C_{13}H_{11}O_4N_2ClS = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-anilid und Chlor in Tetrachloräthan bei 50° (SCHULOFF, POLLAK, RIESS, *B.* **62**, 1853). — F: 176° (aus Alkohol).

p-Toluolsulfonsäure-[4-chlor-anilid] $C_{13}H_{12}O_2NClS = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (H 619). *B.* Aus 4-Chlor-anilin und p-Toluolsulfonsäure-chlorid in verd. Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat oder in Pyridin auf dem Wasserbad (HALBERKANN, *B.* **54**, 1846). — Krystalle (aus Petroläther). F: 95—96°. Sehr schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Petroläther und Alkohol, sehr leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Löst sich sehr leicht in Natronlauge und konz. Schwefelsäure. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure eine tiefrote Lösung, später erfolgt Verseifung unter Bildung von 4-Chlor-anilin.

Benzylsulfonsäure-[4-chlor-anilid] $C_{13}H_{12}O_2NClS = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylsulfonsäure-chlorid und 4-Chlor-anilin in Benzol (MARVEL, GILLESPIE, *Am. Soc.* **48**, 2943). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 110°. Löslich in verd. Alkalien.

Naphthalin-sulfonsäure-(2)-[4-chlor-anilid] $C_{16}H_{12}O_2NClS = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus Naphthalin-sulfonsäure-(2)-anilid und Chlor in Tetrachloräthan bei 50° (SCHULOFF, POLLAK, RIESS, *B.* **62**, 1853). — F: 94° (aus Alkohol).

p-Toluolsulfonsäure-[N-methyl-4-chlor-anilid] $C_{14}H_{14}O_2NClS = C_6H_4Cl \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von p-Toluolsulfonsäure-[4-chlor-anilid] mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung oder besser mit p-Toluolsulfonsäure-methylester in alkoholisch-alkalischer Lösung in der Wärme (HALBERKANN, *B.* **54**, 1847). Aus N-p-Toluolsulfonyl-N-methyl-p-phenylendiamin nach SANDMEYER (HALBERKANN, *B.* **54**, 1847). — Säulen (aus Alkohol). F: 96—97°. Schwer löslich in Alkohol und Petroläther, leicht in Schwefelkohlenstoff und anderen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser und Alkalien. Die Lösung in kalter konzentrierter Schwefelsäure ist farblos. — Beim Erhitzen mit Schwefelsäure (D: 1,84) auf 100° oder mit Schwefelsäure (D: 1,74) auf 145° färben sich die Lösungen tiefrot; bei längerem Erwärmen entstehen N-Methyl-4-chlor-anilin und geringe Mengen 5'-Chlor-2'-methylamino-4-methyl-diphenylsulfon (Syst. Nr. 1839).

p-Toluolsulfonsäure-[N-acetyl-4-chlor-anilid] $C_{15}H_{14}O_3NClS = C_6H_4Cl \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Nadeln. F: 154° (HALBERKANN, *B.* **54**, 1846). In Alkohol und Schwefelkohlenstoff schwerer löslich als p-Toluolsulfonsäure-[4-chlor-anilid]. Unlöslich in Natronlauge.

[4-Chlor-phenyl]-sulfamidsäure $C_6H_6O_3NClS = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot SO_3H$ (H 619). *B.* Bei der Reduktion von 4-Chlor-1-nitro-benzol mit $NaHSO_3$ in siedendem Wasser (WEIL, MOSER, *B.* **55**, 735). — Natriumsalz $NaC_6H_5O_3NClS$. Nadeln (aus Alkohol).

N-Nitroso-N-methyl-4-chlor-anilin, Methyl-[4-chlor-phenyl]-nitrosamin $C_7H_7ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot N(NO) \cdot CH_3$ (H 619). *B.* Beim Erwärmen von 4-Chlor-dimethylanilin mit Tetranitromethan in Alkohol in Gegenwart von Pyridin (SCHMIDT, FISCHER, *B.* **53**, 1542). — Krystalle (aus Gasolin). F: 51°.

N-Nitroso-N-äthyl-4-chlor-anilin, Äthyl-[4-chlor-phenyl]-nitrosamin $C_8H_9ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot N(NO) \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Chlor-diäthylanilin mit Tetranitromethan in Alkohol in Gegenwart von Pyridin (SCHMIDT, FISCHER, *B.* **53**, 1543). — Nadeln (aus Petroläther). F: 60—61°.

2-[4-Chlor-phenylnitrosamino]-2-methyl-pentanon-(4) $C_{12}H_{15}O_2N_2Cl$ = $C_6H_4Cl \cdot N(NO) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit und verd. Salzsäure auf 2-[4-Chlor-anilino]-2-methyl-pentanon-(4) unter Kühlung (BANFIELD, KENYON, *Soc.* **1926**, 1623). — Blaßgelbe Nadeln (aus Äther + Benzin). F: 75—76°.

N-Nitroso-4-chlor-acetanilid $C_8H_7O_2N_2Cl$ = $C_6H_4Cl \cdot N(NO) \cdot CO \cdot CH_3$ (H 619). Die Lösung in Aceton liefert bei schnellem Zutropfen der äquivalenten Menge $^1/_2$ n-Natronlauge unter Kühlung und sofortigem Eingießen in Eiswasser gelbe, explosive Nadeln (p-Chlor-diazobenzolanhydrid?; vgl. H **16**, 465[1])) (BAMBERGER, *B.* **53**, 2315). Beim Aufbewahren mit Benzol in Chloroform bei Raumtemperatur entsteht 4-Chlor-diphenyl (B., *B.* **53**, 2320). Liefert mit β-Naphthol in Chloroform-Lösung [4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) (B.). [FRÖLICH]

3-Fluor-2-chlor-acetanilid (?) C_8H_7ONClF, Formel I. *B.* Neben 3-Fluor-4-chlor-acetanilid und 5-Fluor-2.4-dichlor-acetanilid bei längerem Behandeln von 3-Fluor-acetanilid mit Chlorkalk, anfangs in Kaliumdicarbonat-Lösung, später in salzsaurer Lösung (INGOLD, VASS, *Soc.* **1928**, 422). — Nadeln (aus Essigester + Ligroin). F: 143°.

5-Fluor-2-chlor-anilin C_6H_5NClF, Formel II. *B.* Aus 5-Fluor-2-chlor-acetanilid beim Kochen mit starker Salzsäure (DE CRAUW, *R.* 48, 1062). — F: 26°. Kp: 211°. — Liefert bei der Reaktion nach SANDMEYER 4-Fluor-1.2-dichlor-benzol.

5-Fluor-2-chlor-acetanilid C_8H_7ONClF = $C_6H_3ClF \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Fluor-2-chlor-anilin und Acetanhydrid in Benzol (DE CRAUW, *R.* **48**, 1063). Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 3-Fluor-acetanilid in Eisessig, neben 3-Fluor-4-chlor-acetanilid und 5-Fluor-2.4-dichlor-acetanilid (DE C., *R.* 48, 1062). — F: 91°.

4-Fluor-3-chlor-anilin C_6H_5NClF, Formel III (E I 309). F: 44° (INGOLD, VASS, *Soc.* **1928**, 423).

I. $NH \cdot CO \cdot CH_3$; ·Cl; ·F (?) II. NH_2; ·Cl; F· III. NH_2; ·Cl; F IV. NH_2; ·F; Cl V. $NH \cdot CO \cdot CH_3$; ·Cl; ·Cl VI. NH_2; ·Cl; Cl

3-Fluor-4-chlor-anilin C_6H_5NClF, Formel IV. *B.* Bei längerem Kochen von 3-Fluor-4-chlor-acetanilid mit 20%iger (INGOLD, VASS, *Soc.* **1928**, 422) bzw. 38%iger Salzsäure (DE CRAUW, *R.* 48, 1062). — Nadeln (aus Ligroin). F: 61° (DE C.), 61—62° (I., V.). Kp: ca. 226° (I., V.).

3-Fluor-4-chlor-acetanilid C_8H_7ONClF = $C_6H_3ClF \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Fluor-4-chlor-anilin und Acetanhydrid in Benzol (DE CRAUW, *R.* 48, 1063). Entsteht neben anderen Produkten aus 3-Fluor-acetanilid beim Behandeln mit Chlorkalk, zunächst in Kaliumdicarbonat-Lösung, später in salzsaurer Lösung (INGOLD, VASS, *Soc.* **1928**, 421) sowie beim Einleiten von Chlor in eine essigsaure Lösung (DE CR.). — Tafeln (aus Essigester + Ligroin). Schmilzt nach INGOLD, VASS bei 115°, nach DE CRAUW bei 146°.

2.3-Dichlor-acetanilid $C_8H_7ONCl_2$, Formel V (H 621). Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,52) und Schwefelsäure (D: 1,84) unterhalb 10° 5.6-Dichlor-2-nitro-acetanilid (HOLLEMAN, *R.* **39**, 452).

[2.3-Dichlor-phenyl]-thioharnstoff $C_7H_6N_2Cl_2S$ = $C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von warmem alkoholischem Ammoniak auf 2.3-Dichlor-phenylsenföl (DYSON, GEORGE, HUNTER, *Soc.* **1926**, 3042). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 148°.

N.N'-Bis-[2.3-dichlor-phenyl]-thioharnstoff $C_{13}H_8N_2Cl_4S$ = $[C_6H_3Cl_2 \cdot NH]_2CS$. *B.* Aus 2.3-Dichlor-anilin und 2.3-Dichlor-phenylsenföl in Chloroform (DYSON, GEORGE, HUNTER, *Soc.* **1926**, 3042). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 140°.

2.3-Dichlor-phenylsenföl $C_7H_3NCl_2S$ = $C_6H_3Cl_2 \cdot N{:}CS$. *B.* Beim Verrühren einer wäßrigen Suspension von Thiophosgen mit 2.3-Dichlor-anilin in Chloroform (DYSON, GEORGE, HUNTER, *Soc.* **1926**, 3042). — Öl. Kp_{760}: 256—258°.

2.4-Dichlor-anilin $C_6H_5NCl_2$, Formel VI (H 621; E I 309). *B.* Neben anderen Produkten bei allmählicher Einw. von Sulfurylchlorid auf Anilin in Äther unter Ausschluß von Feuchtigkeit (ELLER, KLEMM, *B.* **55**, 219). Neben anderen Produkten aus [4-Chlor-phenyl]-hydroxylamin bei langdauernder Einw. von rauchender Salzsäure bei 0° oder beim Kochen mit verd. Salzsäure (BAMBERGER, *A.* **424**, 262, 305; **441**, 313). — Krystalle (aus Ligroin). Kp: 242° (E., KL.).

[1]) Zur Auffassung der Diazobenzolanhydride als Diazoniumdiazotate vgl. K. HOLZACH, Die aromatischen Diazoverbindungen [Stuttgart 1947], S. 76, 229.

Thermische Analyse des binären Systems mit Pikrinsäure: HERTEL, *B.* 57, 1559. — Zur Geschwindigkeit der Bromierung in Wasser vgl. FRANCIS, *Am. Soc.* 48, 1633. Das Hydrochlorid liefert beim Erhitzen mit Dischwefeldichlorid und nachfolgenden Behandeln des Reaktionsprodukts mit wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Natriumhydrosulfit-Lösung 3.5-Dichlor-2-amino-thiophenol (Syst. Nr. 1839) (HAUSER, *Helv.* 11, 202). Gibt bei 48-stdg. Einw. von 1 Mol Quecksilber(II)-acetat in verd. Alkohol 4.6-Dichlor-2-acetoxymercuri-anilin (Syst. Nr. 2355) (VECCHIOTTI, CARANI, *G.* 56, 150). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen auf der Faser: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 402868; *C.* 1924 II, 2503; *Frdl.* 14, 1024. — Verbindung mit Schwefeldioxyd $C_6H_5NCl_2 + SO_2$. *B.* Aus den wasserfreien Komponenten bei 0° (KORCZYNSKI, GLEBOCKA, *G.* 50 I, 381). Gelb. — Pikrat $C_6H_5NCl_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelb. F: 106° (HERTEL, *B.* 57, 1561; *A.* 451, 193). — Dichloracetat $C_6H_5NCl_2 + C_2H_2O_2Cl_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 132—138° (WHEELER, JENNINGS, *Am. Soc.* 49, 1092). — Trichloracetat $C_6H_5NCl_2 + C_2HO_2Cl_3$. Krystalle (aus Chloroform). F: 123—124° (WH., J.). — Salz der Naphthalin-sulfonsäure-(1). Krystalle. F: 234° (korr.) (FORSTER, KEYWORTH, *J. Soc. chem. Ind.* 43, 301 T; *C.* 1924 II, 2582). 100 g gesättigter wäßriger Lösung enthalten bei 15° 0,12 g. — Salz der Naphthalin-sulfonsäure-(2). Tafeln. F: 178° (korr.) (F., KEY., *J. Soc. chem. Ind.* 43, 301 T). 100 g gesättigter wäßriger Lösung enthalten bei 15° 0,14 g. — Neutrales Salz der Naphthalin-disulfonsäure-(2.6). Nadeln. F: 295° (korr.) (F., KEY., *J. Soc. chem. Ind.* 43, 168 T; *C.* 1924 II, 648). 100 g gesättigter wäßriger Lösung enthalten bei 10° 0,46 g, bei 20° 0,63 g.

N.N-Dimethyl-2.4-dichlor-anilin, 2.4-Dichlor-dimethylanilin $C_8H_9NCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot N(CH_3)_2$ (H 621). *B.* Beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus Dimethylanilin und verd. Salzsäure bei Raumtemperatur, neben 2-Chlor-dimethylanilin (CASSELLA & Co., D.R.P. 453427; *C.* 1928 I, 2309; *Frdl.* 16, 366). Aus 2.4-Dichlor-anilin-hydrobromid und Methanol im Rohr bei 150° (SCHMIDT, SCHUMACHER, *B.* 54, 1416). — Kp_2: 92—95° (korr.) (SCHM., SCHU.). — Liefert beim Behandeln mit Tetranitromethan in siedendem Pyridin + Alkohol N-Methyl-[2.4-dichlor-phenyl]-nitrosamin (SCHM., SCHU.).

2.4.2'.4'-Tetrachlor-diphenylamin $C_{12}H_7NCl_4 = (C_6H_3Cl_2)_2NH$ (H 621). *B.* Zur Bildung aus Diphenylamin durch Behandeln mit Chlor in Eisessig (H 621) vgl. CHAPMAN, *Soc.* 1929, 571. Beim Kochen von 2.4.2'.4'-Tetrachlor-N-benzoyl-diphenylamin (S. 335) mit alkoh. Kalilauge (CH.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 141—142°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

N-[2.4-Dinitro-benzyliden]-2.4-dichlor-anilin, 2.4-Dinitro-benzaldehyd-[2.4-dichlor-anil] $C_{13}H_7O_4N_3Cl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot N:CH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Bei der Umsetzung von 2.4-Dinitro-benzaldehyd mit 2.4-Dichlor-anilin in siedendem Alkohol (DOWNEY, LOWY, *Am. Soc.* 45, 1061). — Orangefarbene Tafeln (aus Aceton und Alkohol). F: 185°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Aceton, Benzol und Chloroform. — Wird durch verd. Salzsäure hydrolysiert.

N-[2.4.6-Trinitro-benzyliden]-2.4-dichlor-anilin, 2.4.6-Trinitro-benzaldehyd-[2.4-dichlor-anil] $C_{13}H_6O_6N_4Cl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot N:CH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-benzaldehyd und 2.4-Dichlor-anilin in Eisessig oder heißem Alkohol (LOWY, BALDWIN, *Am. Soc.* 43, 1962). — Gelbe, lichtempfindliche Krystalle (aus Aceton). F: 198°. Löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser. — Wird durch verd. Salzsäure hydrolysiert.

Acetylaceton-mono-[2.4-dichlor-anil] $C_{11}H_{11}ONCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Kochen von 1 Mol 2.4-Dichlor-anilin mit 1 Mol Acetylaceton (ROBERTS, TURNER, *Soc.* 1927, 1843). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 100,5°.

2-Chlor-benzochinon-(1.4)-[2.4-dichlor-anil]-(1) $C_{12}H_6ONCl_3 = C_6H_3Cl_2 \cdot N:C_6H_3Cl:O$. *B.* Durch Oxydation von 2.2'.4'-Trichlor-4-oxy-diphenylamin (Syst. Nr. 1852) mit gelbem Quecksilberoxyd in siedendem Benzol oder mit Chromtrioxyd in siedender Essigsäure (BRADFIELD, COOPER, ORTON, *Soc.* 1927, 2857). — Bronzefarbene Nadeln (aus Petroläther + sehr wenig Benzol). F: 72,5°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, außer Petroläther.

2.6-Dichlor-benzochinon-(1.4)-[2.4-dichlor-anil]-(1) $C_{12}H_5ONCl_4 = C_6H_3Cl_2 \cdot N:C_6H_2Cl_2:O$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BRADFIELD, COOPER, ORTON, *Soc.* 1927, 2857). — Violette Krystalle (aus Äthylacetat). F: 143°.

6-Chlor-3-brom-benzochinon-(1.4)-[2.4-dichlor-anil]-(1) $C_{12}H_5ONCl_3Br = C_6H_3Cl_2 \cdot N:C_6H_2ClBr:O$. *B.* Durch Oxydation von 6.2'.4'-Trichlor-3-brom-4-oxy-diphenylamin mit gelbem Quecksilberoxyd in siedendem Benzol (BRADFIELD, COOPER, ORTON, *Soc.* 1927, 2863). — Rote Nadeln (aus Benzol und Petroleum). F: 115°. — Gibt beim Verdünnen der Lösung in konz. Schwefelsäure mit Wasser und anschließenden Destillieren mit Wasserdampf 5-Chlor-2-brom-benzochinon-(1.4) und 2.4-Dichlor-anilin.

N-[2-Oxy-benzyliden]-2.4-dichlor-anilin, Salicylaldehyd-[2.4-dichlor-anil] $C_{13}H_9ONCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus 2.4-Dichlor-anilin beim Kochen mit Salicylaldehyd (ROBERTS, TURNER, *Soc.* 1927, 1843). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 90,5°.

2.4-Dichlor-formanilid $C_7H_5ONCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot CHO$ (H 622). *B.* Bei der Chlorierung von Formanilid mit Schwefeldichlorid und Chlor mit oder ohne Lösungsmittel oder, neben anderen Produkten, mit Thionylchlorid und Chlor in Chloroform unterhalb 10° (BLY, PERKINS, LEWIS, *Am. Soc.* **44**, 2900). — F: 158—159°.

2.4-Dichlor-acetanilid $C_8H_7ONCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 622; E I 309). Nadeln (aus Alkohol). E: 144,1° (OWEN, *Soc.* **123**, 3395). Schmelzdiagramm der binären Systeme mit 4-Chlor-acetanilid (Eutektikum bei 127° und 61,9 Mol-% 2.4-Dichlor-acetanilid) und mit 2-Chlor-4-brom-acetanilid: O., *Soc.* **123**, 3396, 3397. — Gibt bei der Bromierung in Eisessig 4.6-Dichlor-2-brom-anilin (EVANS, MABBOTT, TURNER, *Soc.* **1927**, 1165). Liefert beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure Dichlordinitromethan sowie geringe Mengen Chlorpikrin, verschiedene Chlornitrobenzole und 1.2.3.4-Tetrachlor-benzol (GOTTS, HUNTER, *Soc.* **125**, 446).

β-Chlor-propionsäure-[2.4-dichlor-anilid] $C_9H_8ONCl_3 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus β-Chlor-propionylchlorid und 2.4-Dichlor-anilin in siedendem Aceton (MAYER, VAN ZÜTPHEN, PHILIPPS, *B.* **60**, 860). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 103°. — Die Schmelze liefert mit Aluminiumchlorid 6.8-Dichlor-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin.

β-Chlor-buttersäure-[2.4-dichlor-anilid] $C_{10}H_{10}ONCl_3 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MAYER, VAN ZÜTPHEN, PHILIPPS, *B.* **60**, 860). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 109°. — Die Schmelze liefert mit Aluminiumchlorid 6.8-Dichlor-2-oxo-4-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin.

2.4-Dichlor-N-benzoyl-diphenylamin $C_{19}H_{13}ONCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von N-[2.4-Dichlor-phenyl]-benziminophenyläther (s. u.) oder von N-Phenyl-benzimino-[2.4-dichlor-phenyläther] (S. 156) auf 280—310° (CHAPMAN, *Soc.* **1927**, 1748). — F: 109°.

2.4.2′.4′-Tetrachlor-N-benzoyl-diphenylamin $C_{19}H_{11}ONCl_4 = (C_6H_3Cl_2)_2N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von N-[2.4-Dichlor-phenyl]-benzimino-[2.4-dichlor-phenyläther] (s. u.) auf 280—300° (CHAPMAN, *Soc.* **1929**, 571). — Platten. F: 153—154°.

N-[2.4-Dichlor-phenyl]-benziminophenyläther $C_{19}H_{13}ONCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot N:C(C_6H_5)\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoesäure-[2.4-dichlor-phenylimid]-chlorid (s. u.) und Phenolnatrium in Alkohol + Äther in Wasserstoff-Atmosphäre (CHAPMAN, *Soc.* **1927**, 1747). — Prismen (aus Alkohol). F: 57° bis 58°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol. — Liefert beim Erhitzen auf 280° bis 310° 2.4-Dichlor-N-benzoyl-diphenylamin (CH., *Soc.* **1927**, 1748). Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 267° und 270°: CH., *Soc.* **1927**, 1750.

N-[2.4-Dichlor-phenyl]-benzimino-[2.4-dichlor-phenyläther] $C_{19}H_{11}ONCl_4 = C_6H_3Cl_2\cdot N:C(C_6H_5)\cdot O\cdot C_6H_3Cl_2$. *B.* Aus N-[2.4-Dichlor-phenyl]-benzimidchlorid und 2.4-Dichlor-phenolnatrium in Alkohol + Äther (CHAPMAN, *Soc.* **1929**, 571). — Öl. — Gibt beim Erhitzen auf 280—300° 2.4.2′.4′-Tetrachlor-N-benzoyl-diphenylamin (s. o.).

Benzoesäure-[2.4-dichlor-phenylimid]-chlorid, N-[2.4-Dichlor-phenyl]-benzimidchlorid $C_{13}H_8NCl_3 = C_6H_3Cl_2\cdot N:CCl\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von Benzoesäure-[2.4-dichlor-anilid] mit Phosphorpentachlorid (CHAPMAN, *Soc.* **1927**, 1747). — Löslich in Äther.

2.4-Dichlor-carbanilsäure-butylester $C_{11}H_{13}O_2NCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dichlor-anilin und Chlorameisensäure-butylester in Äther bei Gegenwart von Pyridin (CHATTAWAY, SAERENS, *Soc.* **117**, 710). — Prismen. F: 48°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

2.4-Dichlor-thiocarbanilsäure-O-methylester $C_8H_7ONCl_2S = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von 2.4-Dichlor-phenylsenföl mit Methanol (CHATTAWAY, HARDY, WATTS, *Soc.* **125**, 1554). — Tafeln (aus Chloroform). F: 48,5°.

2.4-Dichlor-thiocarbanilsäure-O-äthylester $C_9H_9ONCl_2S = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (CHATTAWAY, HARDY, WATTS, *Soc.* **125**, 1554). — Tafeln (aus Alkohol). F: 79°.

2.4-Dichlor-thiocarbanilsäure-O-propylester $C_{10}H_{11}ONCl_2S = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (CHATTAWAY, HARDY, WATTS, *Soc.* **125**, 1554). — Nadeln (aus Chloroform). F: 72°.

[2.4-Dichlor-phenyl]-thioharnstoff $C_7H_6N_2Cl_2S = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von kaltem wäßrig-alkoholischem Ammoniak (CHATTAWAY, HARDY, WATTS, *Soc.* **125**, 1554) oder warmem alkoholischem Ammoniak (DYSON, GEORGE, HUNTER, *Soc.* **1926**, 3042) auf 2.4-Dichlor-phenylsenföl. — Tafeln (aus Alkohol). F: 160° (D., G., HU.), 158° (CH., HA., W.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (CH., HA., W.).

N-Phenyl-N′-[2.4-dichlor-phenyl]-thioharnstoff $C_{13}H_{10}N_2Cl_2S = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Phenylsenföl mit 2.4-Dichlor-anilin auf 100° (CHATTAWAY,

HARDY, WATTS, *Soc.* **125**, 1553, 1555). — Nadeln (aus Alkohol). F: 157°. — Beim Behandeln mit 60%iger Schwefelsäure und Destillieren des Gemisches mit Wasserdampf erhält man 2.4-Dichlor-phenylsenföl und wenig Phenylsenföl.

N.N'-Bis-[2.4-dichlor-phenyl]-thioharnstoff $C_{13}H_8N_2Cl_4S = (C_6H_3Cl_2 \cdot NH)_2CS$. *B.* Aus 2.4-Dichlor-anilin und 2.4-Dichlor-phenylsenföl in Chloroform (DYSON, GEORGE, HUNTER, *Soc.* **1926**, 3042). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 169°.

Kohlensäure-dichlorid-[2.4-dichlor-anil], 2.4-Dichlor-phenylisocyaniddichlorid, 2.4-Dichlor-phenyliminophosgen $C_7H_3NCl_4 = C_6H_3Cl_2 \cdot N:CCl_2$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Chlorierung von Formanilid mit Thionylchlorid und Chlor in Chloroform unterhalb 10° (BLY, PERKINS, LEWIS, *Am. Soc.* **44**, 2901). — Kp_{30}: 150—153°.

N.N'-Diphenyl-N''-[2.4-dichlor-phenyl]-guanidin, „2.4-Dichlor-triphenylguanidin" $C_{19}H_{15}N_3Cl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5)_2$ bzw. desmotrope Form. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 2.4-Dichlor-phenylisocyaniddichlorid (s. o.) und Anilin unter Kühlung (BLY, PERKINS, LEWIS, *Am. Soc.* **44**, 2902). — F: 129,5—130,5° (korr.). — Hydrochlorid. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 207—209° (korr.).

2.4-Dichlor-phenylisothiocyanat, 2.4-Dichlor-phenylsenföl $C_7H_3NCl_2S = C_6H_3Cl_2 \cdot N:CS$. *B.* Aus N-Phenyl-N'-[2.4-dichlor-phenyl]-thioharnstoff beim Behandeln mit 60%iger Schwefelsäure und Destillieren mit Wasserdampf (CHATTAWAY, HARDY, WATTS, *Soc.* **125**, 1554). Beim Verrühren einer wäßr. Suspension von Thiophosgen mit 2.4-Dichlor-anilin in Chloroform (DYSON, GEORGE, HUNTER, *Soc.* **1926**, 3042). — Anisartig riechende Prismen, Tafeln (aus Chloroform). F: 39,5° (D., G., HU.), 39° (CH., HA., W.). Kp_{760}: 260° (D., G., HU.); $Kp_{17,5}$: 208° (CH., HA., W.). Leicht löslich in Chloroform (CH., HA., W.).

N.2.4-Trichlor-acetanilid $C_8H_6ONCl_3 = C_6H_3Cl_2 \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$ (H 623; E I 310). Liefert in Eisessig bei der Einw. von Chlorwasserstoff nur in Gegenwart von Spuren Wasser freies Chlor (SOPER, *Soc.* **125**, 768).

p-Toluolsulfonsäure-[2.4-dichlor-anilid] $C_{13}H_{11}O_2NCl_2S = C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (H 624). *B.* Aus p-Toluolsulfanilid beim Behandeln mit Chlor in indifferenten Lösungsmitteln (SCHULOFF, POLLAK, RIESS, *B.* **62**, 1852).

N-Nitroso-N-methyl-2.4-dichlor-anilin, Methyl-[2.4-dichlor-phenyl]-nitrosamin $C_7H_6ON_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot N(NO) \cdot CH_3$ (E I 311). *B.* Aus N.N-Dimethyl-2.4-dichlor-anilin und Tetranitromethan in siedendem Pyridin + Alkohol (SCHMIDT, SCHUMACHER, *B.* **54**, 1416). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 53—54°.

2.5-Dichlor-anilin $C_6H_5NCl_2$, s. nebenstehende Formel (H 625; E I 311). Zur Geschwindigkeit der Bromierung in Wasser vgl. FRANCIS, *Am. Soc.* **47**, 2594; **48**, 1633. Diazotierung in salzsaurer Lösung (vgl. a. H 625): H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 234. Diazotierung durch Behandeln mit Chlorsulfonsäure in Pyridin bei 35—40° und Versetzen des Natriumsalzes der erhaltenen 2.5-Dichlor-phenylsulfamidsäure mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung bei 25°: I. G. Farbenind., D.R.P. 462149; *C.* **1928** II, 1614; *Frdl.* **16**, 439. Das Hydrochlorid liefert beim Erhitzen mit Dischwefeldichlorid S_2Cl_2 und folgenden Behandeln des Reaktionsprodukts mit $Na_2S_2O_4$-Lösung 3.5.6-Trichlor-2-amino-thiophenol (HAUSER, *Helv.* **11**, 202). Geschwindigkeit der Reaktion mit Benzylchlorid in Alkohol bei 40°: PEACOCK, *Soc.* **125**, 1979. Beim Kochen mit 4 Mol Acetanhydrid erhält man 31% 2.5-Dichlor-acetanilid und 69% N.N-Diacetyl-2.5-dichlor-anilin (S. 337) (RAIFORD, TAFT, LANKELMA, *Am. Soc.* **46**, 2052). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 386054, 390627, 390666, 391984, 393267, 393722, 395917, 402868, 408505, 418943, 420634; *Frdl.* **14**, 1006—1014, 1022, 1024, 1043; **15**, 909, 911; I. G. Farbenind., D.R.P. 442034, 446541, 465564; *Frdl.* **15**, 908, 928; **16**, 893.

NH₂ / Cl / Cl (Formel)

Acetylaceton-mono-[2.5-dichlor-anil] $C_{11}H_{11}ONCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. *B.* Entsteht in geringer Menge beim Kochen von 1 Mol 2.5-Dichlor-anilin mit 1 Mol Acetylaceton (ROBERTS, TURNER, *Soc.* **1927**, 1843). — Krystalle (aus Petroläther). F: 46°. Kp_{15}: 190—200°.

N-[2-Oxy-benzyliden]-2.5-dichlor-anilin, Salicylaldehyd-[2.5-dichlor-anil] $C_{13}H_9ONCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 2.5-Dichlor-anilin mit Salicylaldehyd (ROBERTS, TURNER, *Soc.* **1927**, 1843). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 107°.

2.5-Dichlor-acetanilid $C_8H_7ONCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 625). *B.* Neben überwiegenden Mengen N.N-Diacetyl-2.5-dichlor-anilin beim Kochen von 2.5-Dichlor-anilin mit 4 Mol Acetanhydrid (RAIFORD, TAFT, LANKELMA, *Am. Soc.* **46**, 2052). — Gibt bei der Einw. von Chlor in 90%iger Essigsäure in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat 2.4.5-Trichlor-acetanilid (HOLLEMAN, VAN HAEFTEN, *R.* **40**, 71). Liefert beim Behandeln mit konz. Salpetersäure (D: 1,5) bei —5° bis 0° viel 2.5-Dichlor-4-nitro-acetanilid und wenig 3.6-Dichlor-2-nitro-

acetanilid (Ho., *R.* **39**, 442; Ho., VAN HAE., *R.* **40**, 69). Beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure und nachfolgenden Verseifen mit Natronlauge erhält man 2.5-Dichlor-4-nitro-anilin (WHISTON, *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 370 T; *C.* **1925** I, 838).

N.N-Diacetyl-2.5-dichlor-anilin, N-[2.5-Dichlor-phenyl]-diacetamid $C_{10}H_9O_2NCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Als Hauptprodukt beim Kochen von 2.5-Dichlor-anilin mit 4 Mol Acetanhydrid, neben 2.5-Dichlor-acetanilid (RAIFORD, TAFT, LANKELMA, *Am. Soc.* **46**, 2052, 2056). — Tafeln (aus Alkohol). F: 91—92°.

α-[2.5-Dichlor-anilino]-propionsäure $C_9H_9O_2NCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 2.5-Dichlor-1-nitro-benzol mit einer Lösung von Natriumpropylat und Propylalkohol in Benzol (SUTER, DAINS, *Am. Soc.* **50**, 2737). — F: 163°.

Acetessigsäure-[2.5-dichlor-anilid] $C_{10}H_9O_2NCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Acetessigsäure-äthylester mit 2.5-Dichlor-anilin in Xylol in Gegenwart von wenig Pyridin auf ca. 135° (FIERZ-DAVID, ZIEGLER, *Helv.* **11**, 780). — F: 96°.

Methansulfonsäure-[2.5-dichlor-anilid] $C_7H_7O_2NCl_2S = C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Methansulfonsäurechlorid und überschüssigem 2.5-Dichlor-anilin in Benzol (MARVEL, HELFRICK, BELSLEY, *Am. Soc.* **51**, 1273). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 174°. Löslich in 10%iger Natronlauge. — Wird beim Kochen mit ca. 60%iger Schwefelsäure hydrolysiert.

2.6-Dichlor-anilin $C_6H_5NCl_2$, Formel I (H 626). *B.* Durch Einleiten eines Chlor-Kohlendioxyd-Gemisches in eine ca. 1%ige wäßrige Lösung von sulfanilsaurem Natrium unter Eiskühlung und Behandeln des Reaktionsprodukts mit 98%iger Schwefelsäure und Dampf bei 180° (DYSON, GEORGE, HUNTER, *Soc.* **1926**, 3043). — *Darst.* Durch Kochen von 2.6-Dichlor-anilin-sulfonsäure-(4)-amid mit 70%iger Schwefelsäure und Destillation mit Dampf (SEJKEL, *Org. Synth.* **24** [1944], S. 48). — F: 39° (D., G., H.). — Wird durch Erhitzen mit Thiophosgen im Rohr auf 180—200° nicht verändert (D., G., H.).

I. (NH_2; Cl, Cl) II. (NH_2; Cl, Cl) III. (NH_2; Cl, Cl) IV. (NH_2; Cl, F, Cl)

3.4-Dichlor-anilin $C_6H_5NCl_2$, Formel II (H 626; E I 311). *B.* Durch Reduktion von 3.4-Dichlor-1-nitro-benzol (vgl. H 626) mit Eisenpulver in ca. 50%iger Essigsäure auf dem Wasserbad (HODGSON, KERSHAW, *Soc.* **1929**, 2922). — F: 72° (MCMASTER, MAGILL, *Am. Soc.* **50**, 3040). — Beim Diazotieren in stark schwefelsaurer Lösung und Behandeln der Diazolösung mit heißer Flußsäure entstehen 4-Fluor-1.2-dichlor-benzol, 1.2-Dichlor-benzol und 3.4-Dichlor-phenol (KRAAY, *R.* 48, 1055).

Acetylaceton-mono-[3.4-dichlor-anil] $C_{11}H_{11}ONCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot N{:}C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. *B.* Durch Kochen von 3.4-Dichlor-anilin mit Acetylaceton (ROBERTS, TURNER, *Soc.* **1927**, 1843). — Fast farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 73°.

N-[2-Oxy-benzyliden]-3.4-dichlor-anilin, Salicylaldehyd-[3.4-dichlor-anil] $C_{13}H_9ONCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Durch Kochen von 3.4-Dichlor-anilin mit Salicylaldehyd (ROBERTS, TURNER, *Soc.* **1927**, 1843). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 113°.

[3.4-Dichlor-phenyl]-thioharnstoff $C_7H_6N_2Cl_2S = C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von warmem alkoholischem Ammoniak auf 3.4-Dichlor-phenylsenföl (DYSON, GEORGE, HUNTER, *Soc.* **1926**, 3042). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 164°.

N.N'-Bis-[3.4-dichlor-phenyl]-thioharnstoff $C_{13}H_8N_2Cl_4S = (C_6H_3Cl_2 \cdot NH)_2CS$. *B.* Aus 3.4-Dichlor-anilin und 3.4-Dichlor-phenylsenföl in Chloroform (DYSON, GEORGE, HUNTER, *Soc.* **1926**, 3042). — Platten (aus verd. Alkohol). F: 144°.

3.4-Dichlor-phenylisothiocyanat, 3.4-Dichlor-phenylsenföl $C_7H_3NCl_2S = C_6H_3Cl_2 \cdot N{:}CS$. *B.* Durch Verrühren einer wäßr. Suspension von Thiophosgen mit 3.4-Dichlor-anilin in Chloroform (DYSON, GEORGE, HUNTER, *Soc.* **1926**, 3042). — Blaßgelbes Öl. Kp_{760}: 262°.

3.5-Dichlor-anilin $C_6H_5NCl_2$, Formel III (H 626; E I 312). *B.* Durch Reduktion von 3.5-Dichlor-1-nitro-benzol mit Eisenpulver und verd. Salzsäure bei 60—70° (HOLLEMAN, *R.* **39**, 439) oder mit Eisenpulver und wenig Salzsäure in Alkohol (DYSON, GEORGE, HUNTER, *Soc.* **1926**, 3043). — Anwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen auf der Faser: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 402868; *C.* **1924** II, 2503; *Frdl.* **14**, 1024. — $C_6H_5NCl_2 + SO_2$. *B.* Aus den wasserfreien Komponenten bei 0° (KORCZYNSKI, GLEBOCKA, *G.* **50** I, 381).

N.N-Dimethyl-3.5-dichlor-anilin, 3.5-Dichlor-dimethylanilin $C_8H_9NCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot N(CH_3)_2$ (H 626). *B.* Durch Erhitzen von 3.5-Dichlor-anilin mit Dimethylsulfat und Methanol im Rohr auf 165—170° (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1927**, 2220). — Tafeln (aus verd. Methanol). F: 55°.

Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Einw. von Natriumnitrit in Ameisensäure bei 0° oder von 91%iger Salpetersäure in konz. Schwefelsäure bei 0° 3.5-Dichlor-4-nitro-dimethylanilin.

3.5-Dichlor-acetanilid $C_8H_7ONCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 626). Liefert beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure in der Kälte 3.5-Dichlor-2.4-dinitro-acetanilid (KOHN, PFEIFER, *M.* 48, 240).

Benzoesäure-[3.5-dichlor-anilid] $C_{13}H_9ONCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf 3.5-Dichlor-benzophenon-β-oxim in Äther, neben geringeren Mengen 3.5-Dichlor-benzoesäure-anilid (WATERS, *Soc.* **1929**, 2108). Aus 3.5-Dichlor-anilin und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (W.). — Tafeln oder Nadeln. F: 148,5°.

[3.5-Dichlor-phenyl]-thioharnstoff $C_7H_6N_2Cl_2S = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von warmem alkoholischem Ammoniak auf 3.5-Dichlor-phenylsenföl (DYSON, GEORGE, HUNTER, *Soc.* **1926**, 3043). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 155°.

N.N'-Bis-[3.5-dichlor-phenyl]-thioharnstoff $C_{13}H_8N_2Cl_4S = (C_6H_3Cl_2\cdot NH)_2CS$. *B.* Aus 3.5-Dichlor-anilin und 3.5-Dichlor-phenylsenföl in Chloroform (DYSON, GEORGE, HUNTER, *Soc.* **1926**, 3043). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 142°.

3.5-Dichlor-phenylisothiocyanat, 3.5-Dichlor-phenylsenföl $C_7H_3NCl_2S = C_6H_3Cl_2\cdot N:CS$. *B.* Durch Verrühren einer wäßr. Suspension von Thiophosgen mit 3.5-Dichlor-anilin in Chloroform (DYSON, GEORGE, HUNTER, *Soc.* **1926**, 3043). — Nadeln. F: 45—50°. Kp_{760}: 274°.

5-Fluor-2.4-dichlor-anilin $C_6H_4NCl_2F$, Formel IV auf S. 337. *B.* Aus 5-Fluor-2.4-dichlor-acetanilid durch Kochen mit Salzsäure (DE CRAUW, *R.* 48, 1063, 1065). — F: 67°. Kp: 218—220°.

V. (NH_2; Cl; Cl; Cl) VI. (NH_2; Cl; Cl; Cl) VII. (NH_2; Cl; Cl; Cl) VIII. (NH_2; Cl; Cl; Cl)

5-Fluor-2.4-dichlor-acetanilid $C_8H_6ONCl_2F = C_6H_2Cl_2F\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten der berechneten Menge Chlor in eine Lösung von 3-Fluor-acetanilid in Eisessig (DE CRAUW, *R.* 48, 1062, 1065). — Prismen (aus Essigester + Ligroin), Krystalle (aus Alkohol). F: 124° (INGOLD, VASS, *Soc.* **1928**, 422), 126° (DE C.).

2.3.5-Trichlor-anilin $C_6H_4NCl_3$, Formel V. *B.* Durch Reduktion von 2.3.5-Trichlor-1-nitro-benzol mit Eisenspänen und 50%iger Essigsäure (HODGSON, KERSHAW, *Soc.* **1929**, 2921). — Nadeln (aus Petroläther). F: 73°.

2.3.6-Trichlor-anilin $C_6H_4NCl_3$, Formel VI. *B.* Bei der Reduktion von 2.3.6-Trichlor-1-nitro-benzol mit Eisenpulver und verd. Salzsäure bei 70° (HÜFFER, *R.* 40, 457). — Krystalle (aus Alkohol). F: 63—64°.

2.3.6-Trichlor-acetanilid $C_8H_6ONCl_3 = C_6H_2Cl_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (vgl. H 627). *B.* Aus 2.3.6-Trichlor-anilin und Acetanhydrid in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure (HÜFFER, *R.* 40, 457). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 172—173°[1]). — Gibt mit Salpeterschwefelsäure unterhalb 0° 2.5.6-Trichlor-3-nitro-acetanilid.

2.4.5-Trichlor-anilin $C_6H_4NCl_3$, Formel VII (H 627). *B.* Durch Einw. der berechneten Menge Chlor auf 3-Chlor-acetanilid und folgende Hydrolyse (DYSON, GEORGE, HUNTER, *Soc.* **1926**, 3044). — Verwendung zur Darstellung von wasserunlöslichen Azofarbstoffen: I. G. Farbenind., D.R.P. 491999; *C.* **1930** I, 2317; *Frdl.* **16**, 920.

2.4.5-Trichlor-acetanilid $C_8H_6ONCl_3 = C_6H_2Cl_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 627). *B.* Die Chlorierung von 2.5-Dichlor-acetanilid in 90%iger Essigsäure (vgl. H 627) verläuft besser in Gegenwart von Natriumacetat (HOLLEMAN, VAN HAEFTEN, *R.* **40**, 71). — F: 194°. — Liefert beim Behandeln mit Kaliumnitrat und konz. Schwefelsäure, zuletzt bei 100°, 3.4.6-Trichlor-2-nitro-anilin.

[2.4.5-Trichlor-phenyl]-thioharnstoff $C_7H_5N_2Cl_3S = C_6H_2Cl_3\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von warmem alkoholischem Ammoniak auf 2.4.5-Trichlor-phenylsenföl (DYSON, GEORGE, HUNTER, *Soc.* **1926**, 3043). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 162°.

2.4.5-Trichlor-phenylisothiocyanat, 2.4.5-Trichlor-phenylsenföl $C_7H_2NCl_3S = C_6H_2Cl_3\cdot N:CS$. *B.* Durch Verrühren einer wäßr. Suspension von Thiophosgen mit 2.4.5-Trichlor-anilin in Chloroform (DYSON, GEORGE, HUNTER, *Soc.* **1926**, 3043). — Öl, das langsam fest wird. Kp: 280°.

[1]) Vgl. den abweichenden Schmelzpunkt des H 627 beschriebenen Präparats, dessen Einheitlichkeit und Konstitution nicht sicher erscheint.

2.4.6-Trichlor-anilin $C_6H_4NCl_3$, Formel VIII (H 627; E I 312). *B.* Zur Bildung bei der Chlorierung von Anilin in salzsaurer Lösung (H 627) vgl. ERDELYI, *C.* **1929** II, 2177. Durch Chlorieren von Anilin in Tetrachlorkohlenstoff (MONTAGNE, *R.* **21** [1902], 384; HOLLEMAN, *R.* **39**, 739; DAVIES, POOLE, *Soc.* **1927**, 1123), in quantitativer Ausbeute beim Einleiten eines mit Kohlendioxyd verdünnten Chlorstroms in eine Lösung von Anilin in Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch (BROWN, CUMMING, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 355 T; *C.* **1927** I, 757). Entsteht aus Anilinhydrochlorid und Sulfurylchlorid (vgl. H 628) in sehr wenig Benzol unterhalb 70° in 90—95%iger Ausbeute (ELLER, KLEMM, *B.* **55**, 221). In beträchtlicher Menge neben anderen Produkten beim Behandeln von 4-Amino-benzoesäure mit Kaliumchlorat in konz. Salzsäure + Eisessig (ELION, *R.* **42**, 176) oder mit Chlor in Eisessig unter Kühlung (E., *R.* **44**, 1108). — Krystalle (aus Alkohol). Kontaktwinkel mit Wasser und Luft: NIETZ, *J. phys. Chem.* **32**, 261. — Bei der Einw. von Chlorkalk in essigsaurer Lösung entsteht N.N.2.4.6-Pentachlor-anilin (ORTON, BAYLISS, *Soc.* **123**, 2791). — Pikrat. Rote Nadeln. F: 80—83° (BENNETT, WILLIS, *Soc.* **1929**, 267).

2.4.6-Trichlor-diphenylamin $C_{12}H_8NCl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von 2.4.6-Trichlor-N-benzoyl-diphenylamin mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (CHAPMAN, *Soc.* **1929**, 571). — Tafeln (aus Alkohol). F: 43—44°. Leicht löslich in Alkohol.

2.4.6.2'-Tetrachlor-diphenylamin $C_{12}H_7NCl_4 = C_6H_2Cl_3 \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Kochen von 2.4.6.2'-Tetrachlor-N-benzoyl-diphenylamin mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (CHAPMAN, *Soc.* **1929**, 571). — Prismen (aus Alkohol). F: 87—88°. Schwer löslich in Alkohol.

2.4.6.4'-Tetrachlor-diphenylamin $C_{12}H_7NCl_4 = C_6H_2Cl_3 \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Kochen von 2.4.6.4'-Tetrachlor-N-benzoyl-diphenylamin mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (CHAPMAN, *Soc.* **1929**, 571). — Prismen (aus Alkohol). F: 63—64°. Leicht löslich in Alkohol.

2.4.6.2'.4'.6'-Hexachlor-diphenylamin $C_{12}H_5NCl_6 = (C_6H_2Cl_3)_2NH$. *B.* Durch Sättigen einer Lösung von Diphenylamin in Eisessig mit Chlor (CHAPMAN, *Soc.* **1929**, 571). — F: 138° bis 139°. Schwer löslich in Alkohol.

2.6-Dichlor-benzochinon-(1.4)-[2.4.6-trichlor-anil]-(1) $C_{12}H_4ONCl_5 = C_6H_2Cl_3 \cdot N : C_6H_2Cl_2 : O$. *B.* Durch Oxydation von 2.6.2'.4'.6'-Pentachlor-4-oxy-diphenylamin mit Chromtrioxyd in siedendem Eisessig (BRADFIELD, COOPER, ORTON, *Soc.* **1927**, 2858). — Bronzerote Nadeln. F: 163°. — Liefert bei der Einw. von konz. Salzsäure in Eisessig 2.3.6.2'.4'.6'-Hexachlor-4-oxy-diphenylamin.

2.3.6-Trichlor-benzochinon-(1.4)-[2.4.6-trichlor-anil]-(1) $C_{12}H_3ONCl_6 = C_6H_2Cl_3 \cdot N : C_6HCl_3 : O$. *B.* Durch Oxydation von 2.3.6.2'.4'.6'-Hexachlor-4-oxy-diphenylamin mit Chromtrioxyd in siedendem Eisessig (BRADFIELD, COOPER, ORTON, *Soc.* **1927**, 2858). — Schwarze Krystalle (aus Alkohol). F: 114°. Löst sich in den üblichen Lösungsmitteln außer Alkohol mit violetter Farbe. — Gibt bei der Spaltung durch verd. Schwefelsäure 2.3.5-Trichlor-benzochinon-(1.4) und 2.4.6-Trichlor-anilin. Liefert bei Einw. von konz. Salzsäure in Eisessig 2.3.5.6.2'.4'.6'-Heptachlor-4-oxy-diphenylamin.

2.3.5.6-Tetrachlor-benzochinon-(1.4)-[2.4.6-trichlor-anil] $C_{12}H_2ONCl_7 = C_6H_2Cl_3 \cdot N : C_6Cl_4 : O$. *B.* Durch Oxydation von 2.3.5.6.2'.4'.6'-Heptachlor-4-oxy-diphenylamin mit Chromtrioxyd in siedendem Eisessig (BRADFIELD, COOPER, ORTON, *Soc.* **1927**, 2859). — Schwarze Krystalle (aus Alkohol). F: 114°. Gibt violette Lösungen. — Wird durch verd. Schwefelsäure in 2.3.5.6-Tetrachlor-benzochinon-(1.4) und 2.4.6-Trichlor-anilin gespalten.

2.4.6-Trichlor-acetanilid $C_8H_6ONCl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 628; E I 312). Liefert beim Behandeln mit Kaliumnitrat und konz. Schwefelsäure bei 0° 2.4.6-Trichlor-3-nitro-acetanilid (BERCKMANS, HOLLEMAN, *R.* **44**, 852).

2.4.6-Trichlor-N-benzoyl-diphenylamin $C_{19}H_{12}ONCl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von N-Phenyl-benzimino-[2.4.6-trichlor-phenyläther] (S. 156) oder von N-[2.4.6-Trichlor-phenyl]-benziminophenyläther (s. u.) auf 280—310° (CHAPMAN, *Soc.* **1927**, 1748). — Prismen. F: 149°.

2.4.6.2'-Tetrachlor-N-benzoyl-diphenylamin $C_{19}H_{11}ONCl_4 = C_6H_2Cl_3 \cdot N(C_6H_4Cl) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von N-[2-Chlor-phenyl]-benzimino-[2.4.6-trichlor-phenyläther] (S. 317) auf 250—270° (CHAPMAN, *Soc.* **1929**, 570). — Prismen. F: 131—132°.

2.4.6.4'-Tetrachlor-N-benzoyl-diphenylamin $C_{19}H_{11}ONCl_4 = C_6H_2Cl_3 \cdot N(C_6H_4Cl) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (CHAPMAN, *Soc.* **1929**, 570). — Nadeln. F: 154°.

2.4.6.2'.4'.6'-Hexachlor-N-benzoyl-diphenylamin $C_{19}H_9ONCl_6 = (C_6H_2Cl_3)_2N \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von N-[2.4.6-Trichlor-phenyl]-benzimino-[2.4.6-trichlor-phenyläther] (S. 340) auf 280—300° (CHAPMAN, *Soc.* **1927**, 1747). — F: 194—195°.

N-[2.4.6-Trichlor-phenyl]-benziminophenyläther $C_{19}H_{12}ONCl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot N : C(C_6H_5) \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Behandeln von Benzoesäure-[2.4.6-trichlor-phenylimid]-chlorid mit Phenol-Natrium in Alkohol + Äther in Wasserstoff-Atmosphäre (CHAPMAN, *Soc.* **1927**, 1747). — Prismen

(aus Alkohol). F: 88,5°. Leicht löslich in heißem Alkohol. — Liefert beim Erhitzen auf 280° bis 310° 2.4.6-Trichlor-N-benzoyl-diphenylamin; Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 267°: CH., *Soc.* **1927**, 1748, 1750.

N-[2.4.6-Trichlor-phenyl]-benzimino-[2.4.6-trichlor-phenyläther] $C_{19}H_9ONCl_6 = C_6H_2Cl_3 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot O \cdot C_6H_2Cl_3$. *B.* Aus Benzoesäure-[2.4.6-trichlor-phenylimid]-chlorid und 2.4.6-Trichlor-phenol-Natrium in Alkohol + Äther in Wasserstoff-Atmosphäre (CHAPMAN, *Soc.* **1927**, 1747). — Nadeln (aus Alkohol). F: 141°. Schwer löslich in siedendem Alkohol. — Liefert beim Erhitzen auf 280—300° 2.4.6.2′.4′.6′-Hexachlor-N-benzoyl-diphenylamin.

Benzoesäure-[2.4.6-trichlor-phenylimid]-chlorid, N-[2.4.6-Trichlor-phenyl]-benzimidchlorid $C_{13}H_7NCl_4 = C_6H_2Cl_3 \cdot N:CCl \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoesäure-[2.4.6-trichlor-anilid] und Phosphorpentachlorid (CHAPMAN, *Soc.* **1927**, 1747).

2.4.6-Trichlor-carbanilsäure-butylester $C_{11}H_{12}O_2NCl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trichlor-anilin und Chlorameisensäure-butylester bei Gegenwart von Pyridin in Äther (CHATTAWAY, SAERENS, *Soc.* **117**, 710). — Prismen (aus Alkohol). F: 60°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

2.4.6-Trichlor-phenylharnstoff $C_7H_5ON_2Cl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (E I 312). *B.* Durch langsames Einleiten von Chlor in eine Lösung von Phenylharnstoff in Eisessig + konz. Salzsäure (ELLIOTT, *Soc.* **123**, 807, 808). Durch Erwärmen einer ammoniakalischen Lösung von N′-Chlor-N-[2.4.6-trichlor-phenyl]-harnstoff (E., *Soc.* **123**, 812).

N′-Chlor-N-[2.4.6-trichlor-phenyl]-harnstoff $C_7H_4ON_2Cl_4 = C_6H_2Cl_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NHCl$ (E I 312). Liefert beim Erwärmen mit Ammoniak 2.4.6-Trichlor-phenylharnstoff (ELLIOTT, *Soc.* **123**, 812). Bei der Einw. von Natronlauge oder Natriumäthylat-Lösung wurden neben anderen Produkten 2.4.6-Trichlor-phenylhydrazin und 1.3.5-Trichlor-benzol erhalten.

N.2.4.6-Tetrachlor-acetanilid, [2.4.6-Trichlor-phenyl]-acetyl-chloramin $C_8H_5ONCl_4 = C_6H_2Cl_3 \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$ (H 629). Giftwirkung auf Raupen: BRINLEY, *C.* **1926** II, 2107.

3.4.5-Trichlor-anilin $C_6H_4NCl_3$, Formel I (H 630; E I 313). Diazotierung durch Behandeln mit Chlorsulfonsäure in Pyridin bei 35—40° und Versetzen des Natriumsalzes der erhaltenen 3.4.5-Trichlor-phenylsulfamidsäure mit Natriumnitrit in schwach salzsaurer Lösung unterhalb 40°: I. G. Farbenind., D.R.P. 462149; *C.* **1928** II, 1614; *Frdl.* **16**, 439.

3.4.5-Trichlor-acetanilid $C_8H_6ONCl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 630). *B.* Durch Acetylierung von 3.4.5-Trichlor-anilin mit Acetanhydrid in Benzol (HOLLEMAN, VAN HAEFTEN, *R.* **40**, 68). — Nadeln (aus Eisessig). F: 213—214°. Unlöslich in kaltem Benzol. — Liefert bei der Einw. von Kaliumnitrat und konz. Schwefelsäure, anfangs unter Kühlung, 3.4.5-Trichlor-2-nitro-acetanilid (HO., VAN HAE.; BERCKMANS, HO., *R.* **44**, 854).

N.N′-Bis-[3.4.5-trichlor-phenyl]-thioharnstoff $C_{13}H_6N_2Cl_6S = (C_6H_2Cl_3 \cdot NH)_2CS$. *B.* Aus 3.4.5-Trichlor-anilin und 3.4.5-Trichlor-phenylsenföl in Chloroform (DYSON, GEORGE, HUNTER, *Soc.* **1926**, 3043). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 140°.

3.4.5-Trichlor-phenylisothiocyanat, 3.4.5-Trichlor-phenylsenföl $C_7H_2NCl_3S = C_6H_2Cl_3 \cdot N:CS$. *B.* Durch Verrühren einer wäßr. Suspension von Thiophosgen mit 3.4.5-Trichlor-anilin in Chloroform (DYSON, GEORGE, HUNTER, *Soc.* **1926**, 3043). — Öl. Kp: 280° (Zers.).

2.3.4.5-Tetrachlor-anilin $C_6H_3NCl_4$, Formel II (H 630; E I 313). F: 118,1° (SCHAUM, *A.* **462**, 207). Besitzt einen enantiotropen Umwandlungspunkt bei 117,8°.

I. NH_2; Cl·, ·Cl; Cl II. NH_2; ·Cl; Cl·, ·Cl; Cl III. NH_2; Cl·, ·Cl; ·Cl; Cl IV. NH_2; Cl·, ·Cl; Cl·, ·Cl

2.3.4.6-Tetrachlor-anilin $C_6H_3NCl_4$, Formel III (H 630; E I 313). *B.* Durch Reduktion von 2.3.4.6-Tetrachlor-1-nitro-benzol mit Titan(III)-chlorid (BERCKMANS, HOLLEMAN, *R.* **44**, 854). Aus 2.4.4.5.6.6-Hexachlor-3-chlorimino-cyclohexen-(1) (E II **7**, 55) durch Reduktion mit Natriumsulfid in Methanol (DURAND & HUGUENIN A.G., D.R.P. 420754; *C.* **1926** I, 1291; *Frdl.* **15**, 213).

2.3.4.6-Tetrachlor-acetanilid $C_8H_5ONCl_4 = C_6HCl_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 630). Nadeln (aus Alkohol). F: 174° (VECCHIOTTI, *G.* **56**, 224).

2.3.5.6-Tetrachlor-anilin $C_6H_3NCl_4$, Formel IV. *B.* Durch Reduktion von 2.3.5.6-Tetrachlor-1-nitro-benzol mit Zinn und Salzsäure (DYSON, GEORGE, HUNTER, *Soc.* **1926**, 3044) oder mit Eisenpulver und Salzsäure bei 70° (HOLLEMAN, *R.* **39**, 746). — Nadeln. F: 110° (Ho.). Sehr schwache Base (Ho.).

2.3.4.5.6-Pentachlor-anilin $C_6H_2NCl_5 = C_6Cl_5 \cdot NH_2$ (H 631; E I 313). *B.* Durch Chlorieren von 3.5-Dichlor-anilin (vgl. H 631; E I 313) in Tetrachlorkohlenstoff bei —20° (GOLDSCHMIDT, STROHMENGER, *B.* 55, 2468). Durch Reduktion von 2.2.3.4.4.5.6.6(?)-Oktachlor-cyclohexanon-(1)-chlorimid (E II 7, 11) mit Natriumsulfid in Methanol (DURAND & HUGUENIN A.G., D.R.P. 420754; *C.* 1926 I, 1291; *Frdl.* 15, 213). — F: 232° (G., ST.). — Beim Behandeln mit unterchloriger Säure in Äther bei —20° entsteht Heptachloranilin (G., ST.).

Heptachloranilin $C_6NCl_7 = C_6Cl_5 \cdot NCl_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Geruchlose gelbliche Prismen. F: 111° (Zers.) (GOLDSCHMIDT, STROHMENGER, *B.* 55, 2468). Löslich in kaltem Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Toluol, schwer löslich in kaltem Alkohol und Pentan. — Ist völlig trocken wochenlang haltbar. Zersetzt sich bei Gegenwart von Feuchtigkeit sowie in siedendem Tetrachlorkohlenstoff. Verpufft bei 130° unter Chlorentwicklung und Bildung von Dekachlorazobenzol; dieses entsteht auch beim Kochen in Toluol. Wird durch angesäuerte wäßrig-alkoholische Kaliumjodid-Lösung in 2.3.4.5.6-Pentachlor-anilin übergeführt. [OTT]

c) Brom-Derivate.

2-Brom-anilin, o-Brom-anilin $C_6H_6NBr = C_6H_4Br \cdot NH_2$ (H 631; E I 313). *B.* Entsteht aus 2-Brom-1-nitro-benzol bei der Reduktion mit Eisenfeilspänen und konz. Salzsäure in Alkohol in guter Ausbeute, bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure nur in geringer Menge (WEST, *Soc.* 127, 494). Entsteht auch beim Kochen von 2-Brom-1-nitro-benzol mit Hydrazin in Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat in alkoh. Kalilauge (BUSCH, SCHULZ, *B.* 62, 1464). Zur Bildung aus N-Phenyl-hydroxylamin und Bromwasserstoffsäure (H 631) vgl. noch BAMBERGER, *A.* 441, 300. — Kp_{19}: 110,5° (GIBSON, JOHNSON, *Soc.* 1928, 3093). Dichte von festem 2-Brom-anilin: 1,86 (SKRAUP, EISEMANN, *A.* 449, 9); D_4^{20}: 1,5784 (unterkühlt) (v. AUWERS, KRAUL, *Ph. Ch.* 116, 458). n_α^{20}: 1,6113; $n_{587,56}^{20}$: 1,6186; n_β^{20}: 1,6371 (unterkühlt) (v. AU., KR.). Schmelzdiagramm der binären Systeme mit 1.3.5-Trinitro-benzol und Pikrinsäure: HERTEL, *B.* 57, 1560. Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b in Wasser bei 25°: $2,1 \times 10^{-12}$ (potentiometrisch bestimmt) (MYRBÄCK, *H.* 158, 261). Erniedrigt die Klopffestigkeit von Treibstoffen (EGERTON, GATES, *J. Inst. Petr. Technol.* 13, 280; *C.* 1928 II, 211).

Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung: FRANCIS, HILL, JOHNSTON, *Am. Soc.* 47, 2220, 2227, 2229; FRANCIS, *Am. Soc.* 47, 2594; 48, 1633. Liefert beim Nitrieren in konz. Schwefelsäure 6-Brom-3-nitro-anilin (LUKEŠ, FRAGNER, *C.* 1929 I, 1683). Geschwindigkeit der Diazotierung in salzsaurer Lösung bei 0°: BÖESEKEN, BRANDSMA, SCHOUTISSEN, *Versl. Akad. Amsterdam* 28, 946, 951; *C.* 1920 III, 617. Gibt bei längerer Einw. von Quecksilber(II)-acetat in wäßrig-alkoholischer Essigsäure die Acetate des 2-Brom-4-hydroxymercuri-anilins (Syst. Nr. 2355) und des 6-Brom-2.4-bis-hydroxymercuri-anilins (Syst. Nr. 2355) (VECCHIOTTI, COPERTINI, *G.* 59, 535). — Beim Behandeln mit Chloroform und alkoh. Kalilauge entstehen nur Spuren eines Isonitrils (PASSERINI, BANTI, *G.* 58, 638, 640). Geschwindigkeit der Umsetzung mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und mit Pikrylchlorid in Alkohol bei 7° und 81,8°: LINKE, *B.* 56, 851. Das Hydrochlorid gibt mit Formaldehyd oder Methylal in verd. Alkohol auf dem Wasserbad 3.3′-Dibrom-4.4′-diamino-diphenylmethan und ein amorphes Produkt, das beim Erhitzen mit 2-Brom-anilin-hydrochlorid und konz. Salzsäure auf 100° ebenfalls in 3.3′-Dibrom-4.4′-diamino-diphenylmethan übergeht (RIVIER, FARINE, *Helv.* 12, 868). 2-Brom-anilin gibt beim Kochen mit 4 Mol Acetanhydrid ausschließlich (nicht näher beschriebenes) N.N-Diacetyl-2-brom-anilin (RAIFORD, TAFT, LANKELMA, *Am. Soc.* 46, 2052).

$C_6H_6NBr + HCl$. Rhombisch pyramidal (RIES, *Z. Kr.* 58, 351). — $C_6H_6NBr + HCl + H_2O$. Monoklin prismatisch (aus Wasser oder Alkohol) (R.). D^{18}: 1,735. — $C_6H_6NBr + HBr$. Rhombisch pyramidal (R., *Z. Kr.* 58, 352). $D^{16,5}$: 2,104. — $C_6H_6NBr + HI$. Rhombisch pyramidal (R., *Z. Kr.* 58, 353). $D^{16,5}$: 2,233. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_6H_6NBr + C_6H_3O_6N_3$ (E I 313). Zur Existenz zweier Modifikationen vgl. HERTEL, *B.* 57, 1561. — Verbindung mit 2.6-Dinitro-phenol $C_6H_6NBr + C_6H_4O_5N_2$. Orangerot. F: 32,5° (HERTEL, *A.* 451, 188, 198). — Pikrat $C_6H_6NBr + C_6H_3O_7N_3$ (E I 313). Existiert in einer unterhalb 95° stabilen gelben Form und einer oberhalb 95° stabilen roten Form (HERTEL, *B.* 57, 1561; *A.* 451, 198, 205). Die gelbe Form krystallisiert aus Alkohol bei Raumtemperatur, die rote Form wird aus Toluol oder Chlorbenzol oberhalb 95° in orangefarbenen bis roten Nadeln erhalten (H.). Schmelzpunkt der roten Form: 128,5° (H., *B.* 57, 1561). Dichte der gelben Form: 1,93; der roten Form: 2,01 (SKRAUP, EISEMANN, *A.* 449, 14). — Dichloracetat. Elektrische Leitfähigkeit in absol. Methanol und Alkohol und in wasserhaltigem Alkohol bei 25°: GOLDSCHMIDT, MATHIESEN, *Ph. Ch.* 119, 444, 458. — α.α.β-Trichlor-butyrat. Elektrische Leitfähigkeit in absolutem und wasserhaltigem Alkohol bei 25°: G., M., *Ph. Ch.* 119, 444.

N-Methyl-2-brom-anilin, 2-Brom-methylanilin $C_7H_8NBr = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Brom-anilin und Dimethylsulfat oder Benzolsulfonsäure-methylester in siedendem Benzol (VOTOČEK, LUKEŠ, *Bl.* [4] 35, 879). — Kp_{14}: 117° (v. BRAUN, WEISSBACH, *B.* 65 [1932], 1578). — Pikrat. F: 105° (v. B., W.).

N-[4-Nitro-benzyliden]-2-brom-anilin, 4-Nitro-benzaldehyd-[2-brom-anil] $C_{13}H_9O_2N_2Br$ = $C_6H_4Br \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzaldehyd und 2-Brom-anilin in siedendem Alkohol (KING, LOWY, *Am. Soc.* **46**, 759). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 106°.

Essigsäure-[2-brom-anilid], 2-Brom-acetanilid C_8H_8ONBr = $C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 632). Liefert bei der Nitrierung mit rauchender Salpetersäure in Eisessig unterhalb 0° 6-Brom-2-nitro-acetanilid und 2-Brom-4-nitro-acetanilid (FRANZEN, ENGEL, *J. pr.* [2] **102**, 178).

[2-Brom-phenyl]-thioharnstoff $C_7H_7N_2BrS$ = $C_6H_4Br \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von warmem alkoholischem Ammoniak auf 2-Brom-phenylsenföl (DYSON, GEORGE, HUNTER, *Soc.* **1927**, 443). — Prismen (aus Alkohol). F: 125°. — Gibt bei der Einw. von Brom in Chloroform das Hydrotribromid des 4-Brom-2-amino-benzthiazols (Syst. Nr. 4278) (D., H., MORRIS, *Soc.* **1927**, 1192; vgl. H., *Soc.* **1930**, 127 Anm.).

N-Phenyl-N'-[2-brom-phenyl]-thioharnstoff $C_{13}H_{11}N_2BrS$ = $C_6H_4Br \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 632). Für ein aus 2-Brom-anilin und Phenylsenföl in siedendem Alkohol erhaltenes Präparat wird der Schmelzpunkt 146° angegeben (OTTERBACHER, WHITMORE, *Am. Soc.* **51**, 1910).

N.N'-Bis-[2-brom-phenyl]-thioharnstoff $C_{13}H_{10}N_2Br_2S$ = $(C_6H_4Br \cdot NH)_2CS$. *B.* Aus 2-Brom-phenylsenföl und 2-Brom-anilin in Alkohol (DYSON, GEORGE, HUNTER, *Soc.* **1927**, 443). — Nadeln. F: 157°.

2-Brom-phenylisothiocyanat, 2-Brom-phenylsenföl C_7H_4NBrS = $C_6H_4Br \cdot N{:}CS$. *B.* Durch Einw. von Thiophosgen in Wasser auf 2-Brom-anilin in Chloroform bei 15° (DYSON, GEORGE, HUNTER, *Soc.* **1927**, 443). — Stechend riechendes Öl. Kp_{770}: 257°.

α-[2-Brom-anilino]-propionsäure $C_9H_{10}O_2NBr$ = $C_6H_4Br \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 2-Brom-1-nitro-benzol mit Natriumpropylat in Propylalkohol + Benzol (SUTER, DAINS, *Am. Soc.* **50**, 2737). — F: 162—164° (aus Wasser).

α-[2-Brom-anilino]-buttersäure $C_{10}H_{12}O_2NBr$ = $C_6H_4Br \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (SUTER, DAINS, *Am. Soc.* **50**, 2737). — Aus Benzin. F: 83°.

N-Nitroso-N-methyl-2-brom-anilin, Methyl-[2-brom-phenyl]-nitrosamin $C_7H_7ON_2Br$ = $C_6H_4Br \cdot N(CH_3) \cdot NO$. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure auf N-Methyl-2-brom-anilin (VOTOČEK, LUKEŠ, *Bl.* [4] **35**, 879; *C.* **1929** I, 1685). — Mit Wasserdampf flüchtig. — Lagert sich bei der Einw. von Chlorwasserstoff in Alkohol + Äther in 2-Brom-4-nitroso-methyl-anilin (E II 7, 584) um.

3-Brom-anilin, m-Brom-anilin C_6H_6NBr = $C_6H_4Br \cdot NH_2$ (H 633; E I 315). *B.* Neben überwiegenden Mengen 3.3'-Dibrom-azobenzol beim Kochen von 3-Brom-1-nitro-benzol mit Hydrazin in Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat in alkoh. Kalilauge (BUSCH, SCHULZ, *B.* **62**, 1464). Beim Erwärmen von 3-Brom-benzamid mit Kaliumhypobromit-Lösung auf 70—75° (BECKMANN, CORRENS, *B.* **55**, 850). — *Darst.* Durch Reduktion von 3-Brom-1-nitro-benzol mit Zinn(II)-chlorid und konz. Salzsäure (DORAN, *Am. Soc.* **51**, 3448). — $D_4^{14,2}$: 1,5928; $D_4^{14,9}$: 1,5910; $n_\alpha^{14,0}$: 1,6209; $n_{587,56}^{14,9}$: 1,6284; $n_\beta^{14,9}$: 1,6474; $n_\gamma^{14,9}$: 1,6652 (v. AUWERS, KRAUL, *Ph. Ch.* **116**, 458). Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b in Wasser bei 25°: $2,1 \times 10^{-11}$ (potentiometrisch bestimmt) (MYRBÄCK, *H.* **158**, 261). Zur Dissoziationskonstante vgl. a. HERTEL, *A.* **451**, 184. — Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung: FRANCIS, HILL, JOHNSTON, *Am. Soc.* **47**, 2220, 2225, 2226, 2229; FR., *Am. Soc.* **47**, 2595; **48**, 1633. Liefert beim Nitrieren in konz. Schwefelsäure 3-Brom-4-nitro-anilin als Hauptprodukt neben 5-Brom-2-nitro-anilin (LUKEŠ, FRAGNER, *C.* **1929** I, 1683). Geschwindigkeit der Diazotierung in salzsaurer Lösung bei 0°: BÖESEKEN, BRANDSMA, SCHOUTISSEN, *Versl. Akad. Amsterdam* **28**, 946, 952; *C.* **1920** III, 617; Wärmetönung bei dieser Reaktion: SWIETOSLAWSKI, *Roczniki Chem.* **5**, 229; *C.* **1926** II, 2882. Liefert beim Behandeln mit Quecksilber(II)-acetat je nach den Bedingungen 3-Brom-4-acetoxymercuri-anilin (Syst. Nr. 2355), 5-Brom-2.4-bis-acetoxymercuri-anilin oder 3-Brom-2.4.6-tris-acetoxymercuri-anilin (VECCHIOTTI, *G.* **58**, 187, 189; V., SPERANZINI, *G.* **59**, 370). Geschwindigkeit der Umsetzung mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und mit Pikrylchlorid in Alkohol bei 7° und 81,8°: LINKE, *B.* **56**, 851. — Bestimmung neben 2- und 4-Brom-anilin auf Grund der Aufnahme von Brom: FRANCIS, HILL, *Am. Soc.* **46**, 2505.

Verbindung mit 2.6-Dinitro-phenol $C_6H_6NBr + C_6H_4O_5N_2$. Gelb. F: 84° (HERTEL, *A.* **451**, 188). — Pikrat $C_6H_6NBr + C_6H_3O_7N_3$. Gelb. F: 180° (H., *B.* **57**, 1561; *A.* **451**, 193). — Dichloracetat. Elektrische Leitfähigkeit in absol. Methanol und Alkohol und in wasserhaltigem Alkohol bei 25°: GOLDSCHMIDT, MATHIESEN, *Ph. Ch.* **119**, 445, 458. — α.α.β-Trichlorbutyrat. Elektrische Leitfähigkeit in absolutem und wasserhaltigem Alkohol bei 25°: G., M., *Ph. Ch.* **119**, 445. — 2.4-Dinitro-benzoat. Elektrische Leitfähigkeit in absol. Methanol bei 25°: G., M., *Ph. Ch.* **119**, 458. — α-Naphthalinsulfonat $C_6H_6NBr + C_{10}H_8O_3S$. Krystalle (aus Wasser). F: 168° (korr.) (FORSTER, KEYWORTH, *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 301 T; *C.* **1924** II, 2583). 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 15° 0,36 g. — β-Naphthalinsulfonat $C_6H_6NBr + C_{10}H_8O_3S$. Tafeln (aus Wasser). F: 237° (korr.) (F., K., *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 301 T). 100 g

wäßr. Lösung enthalten bei 15° 0,10 g. — Salz der Naphthalin-disulfonsäure-(2.6) $C_6H_6NBr + 2\,C_{10}H_8O_6S_2$. Blättchen (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 350° (F., K., *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 168 T; *C.* **1924** II, 649). 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 15° 0,122 g. — Salz der Naphthalin-disulfonsäure-(2.7) $C_6H_6NBr + 2\,C_{10}H_8O_6S_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 257° (korr.) (F., K., *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 168 T). 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 15° 0,29 g.

N.N-Dimethyl-3-brom-anilin, 3-Brom-dimethylanilin $C_8H_{10}NBr = C_6H_4Br\cdot N(CH_3)_2$ (H 633; E I 315). *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen von 3-Brom-anilin-hydrobromid mit überschüssigem Methanol im Rohr auf 150° (SCHMIDT, SCHUMACHER, *B.* **54**, 1415). Beim Erhitzen von 3-Brom-anilin mit Dimethylsulfat und Methanol im Rohr auf 165° (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1927**, 1144). — F: 11° (SCHM., SCHU.). Kp: 245°; Kp_{120}: 175° (H., W.); Kp_2: 100—104° (korr.) (SCHM., SCHU.). Löst sich rasch in konzentrierten, langsam in verdünnten Mineralsäuren (H., W.). — Gibt beim Kochen mit Tetranitromethan und Pyridin in Alkohol Methyl-[3-brom-phenyl]-nitrosamin (SCHM., SCHU.). Bei gemeinsamer Oxydation von 3-Brom-dimethylanilin und 3-Brom-4-amino-dimethylanilin mit Kaliumdichromat und Essigsäure in verd. Salzsäure in der Kälte erhält man 2-Brom-benzochinon-(1.4)-[2-brom-4-dimethylamino-anil]-(1)-dimethyliminiumchlorid-(4) (Syst. Nr. 1776) (KHARASCH, PICCARD, *Am. Soc.* **42**, 1857).

N-[4-Nitro-benzyliden]-3-brom-anilin, 4-Nitro-benzaldehyd-[3-brom-anil] $C_{13}H_9O_2N_2Br = C_6H_4Br\cdot N{:}CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzaldehyd und 3-Brom-anilin in siedendem Alkohol (KING, LOWY, *Am. Soc.* **46**, 759). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 102°.

Thioessigsäure-[3-brom-anilid], 3-Brom-thioacetanilid $C_8H_8NBrS = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CS\cdot CH_3$. *B.* Beim Schmelzen von Monothiomalonsäure-mono-[3-brom-anilid] (WORRALL, *Am. Soc.* **46**, 2837). — Nadeln (aus Alkohol). F: 75—76°.

Monothiomalonsäure-mono-[3-brom-anilid] $C_9H_8O_2NBrS = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CS\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Acetylmonothiomalonsäure-äthylester-[3-brom-anilid] (s. u.) mit 10%iger Natronlauge bei Zimmertemperatur (WORRALL, *Am. Soc.* **46**, 2836). — Hellgelbe Tafeln (aus Wasser). Schmilzt bei 101° unter Zerfall in Thioessigsäure-[3-brom-anilid] und Kohlendioxyd.

Bernsteinsäure-bis-[3-brom-anilid], N.N'-Bis-[3-brom-phenyl]-succinamid $C_{16}H_{14}O_2N_2Br_2 = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4Br$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von 3-Brom-anilin mit Bernsteinsäure auf 180° (SANNA, REPETTO, *G.* **57**, 779). — Krystalle. F: 222°. Unlöslich in Wasser, Benzol, Toluol und Äther. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100° im Rohr.

α.α'-Dibrom-bernsteinsäure-mono-[3-brom-anilid] $C_{10}H_8O_3NBr_3 = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2H$. F: 125° (SANNA, MACCIOTTA, *G.* **57**, 773). — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid α.α'-Dibrom-bernsteinsäure-[3-brom-phenylimid] (Syst. Nr. 3201).

Benzylcyanmalonsäure-bis-[3-brom-anilid] $C_{23}H_{17}O_2N_3Br_2 = (C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO)_2C(CN)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Eine Verbindung, der wahrscheinlich diese Konstitution zukommt, s. H **25**, 211.

3-Brom-carbanilsäure-butylester $C_{11}H_{14}O_2NBr = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Brom-anilin und Chlorameisensäure-butylester bei Gegenwart von Pyridin in Äther (CHATTAWAY, SAERENS, *Soc.* **117**, 710). — Tafeln. F: 37,5°. Leicht löslich in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln.

N-Phenyl-N'-[3-brom-phenyl]-thioharnstoff $C_{13}H_{11}N_2BrS = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$ (H 634). Für ein aus 3-Brom-anilin und Phenylsenföl in siedendem Alkohol erhaltenes Präparat geben OTTERBACHER, WHITMORE (*Am. Soc.* **51**, 1910) den Schmelzpunkt 97° an. — Bei der Einw. von Natrium und flüssigem Ammoniak entsteht die berechnete Menge Natriumbromid (DAINS, BREWSTER, *Am. Soc.* **42**, 1578).

Acetylmonothiomalonsäure-äthylester-[3-brom-anilid] $C_{13}H_{14}O_3NBrS = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CS\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von 3-Brom-phenylsenföl auf Natriumacetessigester in Äther (WORRALL, *Am. Soc.* **46**, 2836). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 81—82°. — Wird durch 10%ige Natronlauge in Monothiomalonsäure-mono-[3-brom-anilid] übergeführt.

N-Chlor-3-brom-acetanilid $C_8H_7ONClBr = C_6H_4Br\cdot NCl\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln von 3-Brom-acetanilid mit eiskalter Hypochlorit-Lösung (FONTEIN, *R.* **47**, 662). — Macht aus Kaliumjodid-Lösung Jod frei. Geschwindigkeit der Umlagerung in (nicht näher beschriebenes) 4-Chlor-3-brom-acetanilid in Gegenwart von Salzsäure in Wasser-Alkohol- oder Wasser-Essigsäure-Gemischen unter Lichtabschluß bei 25°: F.

Benzylsulfonsäure-[3-brom-anilid] $C_{13}H_{12}O_2NBrS = C_6H_4Br\cdot NH\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylsulfonsäurechlorid und 3-Brom-anilin in Benzol (MARVEL, GILLESPIE, *Am. Soc.* **48**, 2943). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 99,5°. Löslich in verd. Alkalien.

N-Nitroso-N-methyl-3-brom-anilin, Methyl-[3-brom-phenyl]-nitrosamin $C_7H_7ON_2Br = C_6H_4Br\cdot N(CH_3)\cdot NO$. *B.* Aus N.N-Dimethyl-3-brom-anilin durch Einw. von Tetranitromethan und Pyridin in siedendem Alkohol (SCHMIDT, SCHUMACHER, *B.* **54**, 1415). — Gelbliche

Nadeln. F: 49° (Kharasch, Piccard, *Am. Soc.* **42**, 1858), 43—44° (Schm., Schu.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (Kh., P.). — Beim Sättigen der Lösung in Alkohol + Äther mit Chlorwasserstoff entsteht das Hydrochlorid des 3-Brom-4-nitroso-methylanilins (E II 7, 583) (Kh., P.).
[Delitzsch]

4-Brom-anilin, p-Brom-anilin $C_6H_6NBr = C_6H_4Br \cdot NH_2$ (H 636; E I 317). *B.* Durch Bromierung von Anilinhydrochlorid bei Gegenwart von Chinolinhydrochlorid in Eisessig (Rosenmund, Kuhnhenn, Lesch, *B.* **56**, 2043). Neben anderen Verbindungen beim Behandeln von 4-Brom-1-nitro-benzol mit Hydrazin in siedender alkoholischer Kalilauge bei Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat (Busch, Schulz, *B.* **62**, 1464) oder mit Natriumbutylat-Lösung in Benzol (Suter, Dains, *Am. Soc.* **50**, 2735). Neben 2.4-Dibrom-anilin bei längerem Kochen von 4-Brom-1-azido-benzol mit verd. Schwefelsäure (Bamberger, *A.* **424**, 262; **443**, 210). Zur Bildung bei der Einw. von Bromwasserstoffsäure auf Phenylhydroxylamin (H 636) vgl. Ba., *A.* **424**, 298; **441**, 300. Neben anderen Produkten bei längerem Aufbewahren von 4-Brom-phenylhydroxylamin mit bei 0° gesättigter wäßriger Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure (Ba., *A.* **441**, 314, 316) oder beim Erwärmen von 4-Brom-phenylhydroxylamin mit verd. Schwefelsäure im Kohlendioxydstrom auf 40° bis 50° (Ba., *A.* **441**, 317). — *Darst.* Man kocht 4-Brom-acetanilid mit ca. 10%iger Natronlauge (Scott, *Soc.* **123**, 3199) oder mit absol. Alkohol und der berechneten Menge rauchender Salzsäure (Vecchiotti, *G.* **58**, 236).

$D_4^{99,6}$: 1,4970; $n_\alpha^{99,6}$: 1,5835; $n_{587,56}^{99,6}$: 1,5908; $n_\beta^{99,6}$: 1,6092 (v. Auwers, Kraul, *Ph. Ch.* **116**, 458). Kryoskopisches Verhalten in Phenol: Richardson, Robertson, *Soc.* **1928**, 1776. Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b in Wasser bei 25°: $5,2 \times 10^{-11}$ (potentiometrisch bestimmt) (Myrbäck, *H.* **158**, 260, 261).

4-Brom-anilin geht bei der Einw. von Caroscher Säure bei 0—5° in neutraler Lösung in 4-Brom-1-nitroso-benzol über (Ingold, *Soc.* **125**, 94). Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung: Francis, Hill, Johnston, *Am. Soc.* **47**, 2219, 2227, 2229; Fr., *Am. Soc.* **47**, 2595; **48**, 1633. Beim Einleiten von Stickoxyden [aus As_2O_3 und Salpetersäure (D: 1,3)] in eine wäßr. Lösung des Hydrochlorids und nachfolgenden Erwärmen auf dem Wasserbad entsteht 4-Brom-2-nitro-phenol (Varma, Krishnamurty, *J. indian chem. Soc.* **3**, 325; *C.* **1927** I, 1433; Rinkes, *R.* **46**, 507). Geschwindigkeit der Diazotierung in salzsaurer Lösung: Böeseken, Brandsma, Schoutissen, *Versl. Akad. Amsterdam* **28**, 946; *C.* **1920** III, 617. Wärmetönung der Diazotierung in salzsaurer Lösung: Swietoslawski, *Roczniki Chem.* **5**, 224, 229; *C.* **1926** II, 2882. 4-Brom-anilin spaltet beim Erhitzen mit wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge auf 185° im Rohr (Meyer, *B.* **54**, 2273) oder bei längerem Kochen mit Zinn(II)-chlorid und verd. Salzsäure (Nicolet, *Am. Soc.* **43**, 2083) geringe Mengen Brom ab.

Geschwindigkeit der Reaktion mit 4-Chlor-1-nitro-benzol, 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und Pikrylchlorid in Alkohol bei 7° und 81,8°: Linke, *B.* **56**, 851. 4-Brom-anilin gibt mit 1 Mol Formaldehyd-Lösung in Alkohol trimeres N-Methylen-[4-brom-anilin] (Syst. Nr. 3796) (Ingold, *Soc.* **125**, 93; vgl. Miller, Wagner, *Am. Soc.* **54** [1932], 3698; W., Eisner, *Am. Soc.* **59** [1937], 881). Gibt beim Kochen mit 4 Mol Acetanhydrid ca. 86% 4-Brom-acetanilid und ca. 7% N.N-Diacetyl-4-brom-anilin (Raiford, Taft, Lankelma, *Am. Soc.* **46**, 2052). Liefert mit Allophansäure-äthylester bei 120° 1.5-Bis-[4-brom-phenyl]-biuret, bei 140° [4-Brom-phenyl]-harnstoff, bei 150° N.N'-Bis-[4-brom-phenyl]-harnstoff (Dains, Wertheim, *Am. Soc.* **42**, 2306, 2307). Gibt beim Kochen mit Semicarbazidhydrochlorid ein dunkelgefärbtes Produkt, das sich in Benzol etwas mit blauer Farbe löst (Mazurewitsch, *Bl.* [4] **35**, 1186; Ж. **56**, 60).

Salze des 4-Brom-anilins. $C_6H_6NBr + 3HF + H_2O$ (H 637). Zur Zusammensetzung vgl. Berliner, Hann, *J. phys. Chem.* **32**, 1153. — $C_6H_6NBr + HCl$ (H 637). Ist bei höherer Temperatur sublimierbar (Vecchiotti, *G.* 58, 233, 236). — $2C_6H_6NBr + SO_2$. *B.* Aus den Komponenten bei Zimmertemperatur (Korczynski, Glebocka, *G.* **50** I, 380). — $C_6H_6NBr + SO_2$. *B.* Aus den Komponenten bei 0° (K., G., *G.* **50** I, 381). Gelb. — $2C_6H_6NBr + TeBr_4$. Gelbes amorphes Pulver. Zersetzt sich oberhalb 100° (Lowy, Dunbrook, *Am. Soc.* **44**, 616). Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in verd. Säuren. Wird durch Wasser oder Alkohol unter Bildung von telluriger Säure zersetzt.

Verbindung mit 2.4-Dinitro-phenol $C_6H_6NBr + C_6H_4O_5N_2$. Rot. F: 70° (Hertel, *A.* **451**, 187). — Verbindung mit 2.5-Dinitro-phenol $C_6H_6NBr + C_6H_4O_5N_2$. Violett. F: 72° (He.). — Verbindung mit 2.6-Dinitro-phenol $C_6H_6NBr + C_6H_4O_5N_2$. Gelb. F: 92° (He.). — Pikrat $C_6H_6NBr + C_6H_3O_7N_3$. Gelb. F: 180° (He., *B.* **57**, 1561; *A.* **451**, 187). — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-m-kresol $C_6H_6NBr + 2C_7H_5O_7N_3$. Citronengelbe Körner (aus verd. Alkohol). F: 172,5° (Datta, Misra, Bardhan, *Am. Soc.* **45**, 2432). Explodiert beim Eintragen in ein auf 441° erhitztes Röhrchen. — Dichloracetat. Elektrische Leitfähigkeit in absolutem und in wasserhaltigem Methanol und Alkohol bei 25°: Goldschmidt, Mathiesen, *Ph. Ch.* **119**, 446, 458. — Salicylat. Elektrische Leitfähigkeit in absolutem und in wasserhaltigem Methanol und Alkohol bei 25°: Go., Ma., *Ph. Ch.* **119**, 445, 458.

α-Naphthalinsulfonat $C_6H_6NBr + C_{10}H_8O_3S$. Blättchen (aus Wasser). F: 224° (FORSTER, KEYWORTH, *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 301 T; *C.* **1924** II, 2583). 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 15° 0,35 g. — β-Naphthalinsulfonat $C_6H_6NBr + C_{10}H_8O_3S$. Tafeln. F: 244° (F., K., *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 301 T). 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 15° 0,1 g. — Salz der Naphthalin-disulfonsäure-(2.6) $C_6H_6NBr + C_{10}H_8O_6S_2$. Tafeln (aus Wasser oder 50%igem Alkohol). Schmilzt nicht unterhalb 360° (F., K., *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 168 T; *C.* **1924** II, 649). 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 20° 0,133 g. — Salz der Naphthalin-disulfonsäure-(2.7) $C_6H_6NBr + C_{10}H_8O_6S_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 266° (F., K., *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 168 T). 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 15° 1,31 g.

N-Methyl-4-brom-anilin, 4-Brom-methylanilin $C_7H_8NBr = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CH_3$ (H 637; E I 317). *B.* Aus 4-Brom-anilin durch Erwärmen mit Formaldehyd-Lösung und Natronlauge und nachfolgende Reduktion mit Zinkstaub und verd. Natronlauge (VOTOČEK, LUKEŠ, *Bl.* [4] **35**, 874).

N.N-Dimethyl-4-brom-anilin, 4-Brom-dimethylanilin $C_8H_{10}NBr = C_6H_4Br\cdot N(CH_3)_2$ (H 637; E I 317). *B.* Beim Erwärmen von Dimethylanilin mit Dibromdimethyldihydroresorcin oder Dibromcyanacetamid in Benzol oder mit 5.5-Dibrom-barbitursäure in absol. Alkohol (GUPTA, THORPE, *Soc.* **121**, 1902, 1903). — F: 58° (G., TH.). — Gibt bei der Oxydation mit Caroscher Säure in stark saurer Lösung unterhalb 0° das Sulfat des 4-Brom-dimethylanilin-oxyds (JONES, HARTSHORN, *Am. Soc.* **46**, 1849). Liefert bei der Behandlung mit Hydrazinhydrat bei Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat in 5%iger methylalkoholischer Kalilauge Dimethylanilin und N.N.N'.N'-Tetramethyl-benzidin (BUSCH, SCHMIDT, *B.* **62**, 2618); bei Anwesenheit von Brombenzol entstehen Diphenyl, N.N.N'.N'-Tetramethyl-benzidin und 4-Dimethylamino-diphenyl (B., SCH.). Zur Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure auf N.N-Dimethyl-4-brom-anilin (H 637; E I 317) vgl. VOTOČEK, LUKEŠ, *Bl.* [4] **35**, 875. Die Nitrierung ergibt in 75%iger Schwefelsäure N.N-Dimethyl-4-brom-2-nitro-anilin (CLEMO, SMITH, *Soc.* **1928**, 2420), in 96%iger Schwefelsäure N.N-Dimethyl-4-brom-3-nitro-anilin (FORSTER, COULSON, *Soc.* **121**, 1995; CL., SM.) und N.N-Dimethyl-4-brom-2.5-dinitro-anilin (CL., SM.; vgl. a. BELL, KENYON, *Soc.* **1926**, 2712); mit einem großen Überschuß von Salpetersäure in ca. 70%iger Schwefelsäure entsteht N-Nitroso-N-methyl-4-brom-2.6-dinitro-anilin (CL., SM.). Spaltet beim Erhitzen mit wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge auf 175° im Rohr geringe Mengen Brom ab (K. H. MEYER, *B.* **54**, 2273). Geschwindigkeit der Reaktion mit Benzylchlorid in Methanol bei 45°: PEACOCK, *Soc.* **127**, 2179.

$2\,C_8H_{10}NBr + H_4[Fe(CN)_6]$. Rhomben. Löslich in Wasser (CUMMING, *Soc.* **123**, 2461). — $2\,C_8H_{10}NBr + H_4[Fe(CN)_6] + 2\,H_2O$ (vgl. H 638). Tafeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser (C., *Soc.* **121**, 1297). Unlöslich in absol. Alkohol. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser. — $3\,C_8H_{10}NBr + H_3[Fe(CN)_6] + 3\,C_2H_5\cdot OH$. Grüne Tafeln. Löslich in Wasser (C., *Soc.* **125**, 1107). — $2\,C_8H_{10}NBr + H_3[Fe(CN)_6] + C_2H_5\cdot OH$. Grüne Prismen. Löslich in Wasser (C., *Soc.* **125**, 2542). — $2\,C_8H_{10}NBr + H_3[Fe(CN)_6] + 3\,C_2H_5\cdot OH$. Braune Prismen (C., *Soc.* **125**, 1107).

4-Brom-dimethylanilinoxyd $C_8H_{10}ONBr = C_6H_4Br\cdot N(CH_3)_2{:}O$. *B.* Das Sulfat entsteht bei der Einw. von Caroscher Säure auf 4-Brom-dimethylanilin in stark saurer Lösung unterhalb 0° (JONES, HARTSHORN, *Am. Soc.* **46**, 1845, 1849). Zur Darstellung des freien Oxyds setzt man das Hydrochlorid mit Silberoxyd in wenig Methanol um und destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab (J., H., *Am. Soc.* **46**, 1850). — Nicht rein erhalten. Braunes, sehr hygroskopisches Pulver von schwachem isonitrilartigem Geruch. F: 167—168°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Verpufft beim Erhitzen über freier Flamme. Gibt bei vorsichtigem Erhitzen unter vermindertem Druck 4-Brom-dimethylanilin und geringe Mengen „Bis-dimethylanilin $C_{16}H_{22}N_2$“ (vgl. H 12, 155)[1]; unter gewöhnlichem Druck bildet sich ein violetter Farbstoff als Hauptprodukt. Gibt bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure 4-Brom-dimethylanilin. Gibt mit überschüssigem Methyljodid in Methanol Trimethyl-[4-brom-phenyl]-ammoniumjodid und -trijodid. — $C_8H_{10}ONBr + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei 165° bis 166°. — $C_8H_{10}ONBr + HI$. Wenig beständiges Krystallpulver. Wird oberhalb 60° rasch dunkel und zersetzt sich bei 92—94°. Zerfällt in wäßr. Lösung allmählich unter Bildung von 4-Brom-dimethylanilin und Jod. Beim Erhitzen der wäßr. Lösung entsteht ein harziges Produkt. — $2\,C_8H_{10}ONBr + H_2SO_4$. Nadeln (aus Methanol). Wird oberhalb 125° dunkel und explodiert bei 132—135°. Mäßig löslich in warmem Methanol. — Pikrat $C_8H_{10}ONBr + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 126—127° (Zers.).

Trimethyl-[4-brom-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_9H_{14}ONBr = C_6H_4Br\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ (vgl. H 638). *B.* Salze des Trimethyl-[4-brom-phenyl]-ammoniumhydroxyds entstehen aus N.N-Dimethyl-4-brom-anilin beim Kochen mit Methyljodid (JONES, HARTSHORN, *Am. Soc.* **46**, 1851) und beim Erwärmen mit Dimethylsulfat in Benzol (READE, *Soc.* **125**, 150). —

[1]) Vielleicht teilweise entmethyliertes Tetramethylbenzidin? (BEILSTEIN-Redaktion).

Überführung des Chlorids, Bromids und Jodids in einfache und gemischte Perhalogenide und gegenseitige Umwandlungen der Perhalogenide: R., *Soc.* **125**, 148—156; **1926**, 2528.

Chlorid $C_9H_{13}BrN\cdot Cl$. Hygroskopische Krystalle. Färbt sich bei 191° dunkel, schmilzt bei 199° (Zers.) (READE, *Soc.* **125**, 154). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol, schwer in Benzol und Äther; 1 Liter Aceton löst bei 15° 0,00992 Mol (R., *Soc.* **125**, 154; **1926**, 2531). — $C_9H_{13}BrN\cdot Cl + ClI$. *B.* Durch Einw. von Chlor auf das Jodid oder von Chlorjod auf das Chlorid in Eisessig (R., *Soc.* **125**, 153, 154). Gelbe Nadeln (aus Eisessig); läßt sich aus konz. Salzsäure umkrystallisieren. F: 177° (Zers.) (R., *Soc.* **125**, 153). Bei längerer Belichtung sinkt der Schmelzpunkt auf 165°. Leicht löslich in heißem Methanol, Alkohol und Eisessig; 1 n-Salzsäure löst ca. 0,001 Mol/l (R., *Soc.* **125**, 153; **1926**, 2531; **1929**, 858). Wird durch Aceton bei 25° in das Chlorid übergeführt (R., *Soc.* **125**, 153). Verhalten bei der Elektrolyse und bei der Einw. verschiedener Reagentien: R., *Soc.* **1929**, 858. — $C_9H_{13}BrN\cdot Cl + ClI + Cl_2$. *B.* Durch Einw. von Chlor auf das Jodid oder auf die Salze $C_9H_{13}BrN\cdot Cl + ClI$, $C_9H_{13}BrN\cdot Br + ClI$, $C_9H_{13}BrN\cdot Br + BrI$, $C_9H_{13}BrN\cdot Br + I_2$ und $C_9H_{13}BrN\cdot I + I_2$ in heißem Eisessig (R., *Soc.* **125**, 151, 152). Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 186—189° (Zers.). Geht beim Behandeln mit Aceton bei 25° in das Chlorid über. Gibt beim Erhitzen mit Alkohol je nach der Dauer der Einw. die Salze $C_9H_{13}BrN\cdot Cl + ClI$, $2\,C_9H_{13}BrN\cdot Cl + ClI + I_2$ oder ein Gemisch aus dem Chlorid und dem Salz $C_9H_{13}BrN\cdot I + I_2$. Das Salz $C_9H_{13}BrN\cdot Cl + ClI$ bildet sich auch bei der Einw. von Malonester bei 60°. — $2\,C_9H_{13}BrN\cdot Cl + ClI + I_2$. *B.* Durch 10 Min. langes Erhitzen von $C_9H_{13}BrN\cdot Cl + ClI + Cl_2$ in Alkohol (R., *Soc.* **125**, 152). Rote Nadeln.

Bromid $C_9H_{13}BrN\cdot Br$. Krystalle (aus Alkohol). Wird bei 200° dunkel und schmilzt bei 210° (READE, *Soc.* **125**, 151). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Eisessig und Alkohol, unlöslich in Chloroform; 1 Liter Aceton löst bei 15° 0,00168 Mol (R., *Soc.* **125**, 151; **1926**, 2531). — $C_9H_{13}BrN\cdot Br + Cl_2$. *B.* Durch Einw. von Chlor auf das Bromid oder auf das Salz $C_9H_{13}BrN\cdot Br + Br_2$ in Eisessig (R., *Soc.* **125**, 151, 156). Grünlichgelbe Tafeln (aus Eisessig). F: 158° (Zers.). Gibt leicht Chlor ab und geht beim Behandeln mit Aceton in das Bromid über. — $C_9H_{13}BrN\cdot Br + Br_2$. *B.* Durch Einw. von Brom auf das Bromid in Eisessig (R., *Soc.* **125**, 151), auf das Chlorid in Eisessig (R., *Soc.* **125**, 154) und auf das methylschwefelsaure Salz in bromwasserstoffsaurer Lösung (R., *Soc.* **125**, 150). Orangerote Blättchen (aus Eisessig). F: 175° (Zers.). Beim Erwärmen mit Aceton wird das Bromid zurückgebildet. — $C_9H_{13}BrN\cdot Br + ClI$. *B.* Durch Addition von Bromjod an das Chlorid oder von Chlorjod an das Bromid in Eisessig (R., *Soc.* **125**, 151, 154, 155). Durch Einw. von $^1/_2$ Mol Jod auf das Salz $C_9H_{13}BrN\cdot Br + Cl_2$ in Eisessig (R., *Soc.* **125**, 156). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Jod auf das Salz $C_9H_{13}BrN\cdot Br + Cl_2$ (R., *Soc.* **1926**, 2531). Gelbe Krystalle (aus Eisessig). Färbt sich bei 165° dunkel; F: 178—179° (Zers.) (R., *Soc.* **125**, 155). Gibt beim Behandeln mit Aceton das Bromid und geringe Mengen des Chlorids (R., *Soc.* **125**, 155). — $C_9H_{13}BrN\cdot Br + BrI$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol Brom auf das Jodid und die Salze $C_9H_{13}BrN\cdot Br + ClI$ und $C_9H_{13}BrN\cdot Br + I_2$ oder von 2 Mol Brom auf das Salz $C_9H_{13}BrN\cdot I + I_2$ in Eisessig (R., *Soc.* **125**, 151, 152, 154, 155). Durch Addition von Bromjod an das Bromid in Eisessig (R., *Soc.* **125**, 151). Durch Einw. von Jod auf das Salz $C_9H_{13}BrN\cdot Br + Br_2$ in Eisessig (R., *Soc.* **125**, 151). Orangefarbene Tafeln (aus Eisessig). Färbt sich bei 170° dunkel; F: 189° (Zers.). Beim Behandeln mit Aceton entsteht das Bromid. — $C_9H_{13}BrN\cdot Br + I_2$. *B.* Aus dem Bromid und Jod in heißem Eisessig (R., *Soc.* **125**, 151, 155). Rotbraune Krystalle (aus Eisessig). F: 172° (Zers.). Geht bei 24-stdg. Behandlung mit Aceton bei 18° in das Bromid über. — $2\,C_9H_{13}BrN\cdot Br + ClI + I_2$. *B.* Durch Einw. von Jod auf das Salz $C_9H_{13}BrN\cdot Br + ClI$ in Eisessig (R., *Soc.* **125**, 155). Rote Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 182° (Zers.). Gibt bei der Behandlung mit Aceton das Bromid. — $2\,C_9H_{13}BrN\cdot Br + BrI + I_2$. *B.* Durch Einw. von Jod auf das Salz $C_9H_{13}BrN\cdot Br + BrI$ in Eisessig (R., *Soc.* **125**, 154). Rote Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 185° (Zers.). — $C_9H_{13}BrN\cdot Cl + C_9H_{13}BrN\cdot Br + 2\,ClI$. *B.* Durch Einw. von Brom auf das Salz $C_9H_{13}BrN\cdot Cl + ClI$ in Eisessig (R., *Soc.* **125**, 153). Goldgelbe Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). Gibt bei der Behandlung mit Aceton ein Gemisch aus Chlorid und Bromid.

Jodid $C_9H_{13}BrN\cdot I$ (H 638). Zersetzt sich bei 187—188° (JONES, HARTSHORN, *Am. Soc.* **46**, 1851). Löslichkeit in Aceton bei 15°: 0,00172 Mol/l (READE, *Soc.* **1926**, 2531). — $C_9H_{13}BrN\cdot I + I_2$. *B.* Neben dem Jodid bei der Behandlung von 4-Brom-dimethylanilinoxyd mit überschüssigem Methyljodid in Methanol (J., H., *Am. Soc.* **46**, 1850). Aus dem Jodid und 1 Mol Jod in Alkohol bei 70° oder in Eisessig (R., *Soc.* **125**, 151). Entsteht ferner bei der Einw. von Jod auf das Salz $C_9H_{13}BrN\cdot Cl + ClI + Cl_2$ in siedendem Alkohol und auf das Salz $C_9H_{13}BrN\cdot Br + I_2$ in Eisessig (R., *Soc.* **125**, 155). Braune, kupferglänzende Tafeln (aus Alkohol oder Eisessig) oder dunkelbraune Schuppen (aus Aceton + Tetrachlorkohlenstoff). F: 165—166° (J., H.), 172° (Zers.) (R.). Sehr leicht löslich in Aceton (J., H.; R.), leicht in heißem Alkohol und heißem Eisessig (R.). — $2\,C_9H_{13}BrN\cdot I + 3\,I_2$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Jod auf das Chlorid in Eisessig (R., *Soc.* **125**, 154) oder von 2 Mol Jod auf das Jodid in Alkohol oder Eisessig (R., *Soc.* **125**, 151). Schwarzbraune, in dünnen Schichten grünliche Blättchen (aus Eisessig). F: 172°. Gibt beim Umkrystallisieren aus Alkohol 4 Atome Jod ab.

Verbindung des Chlorids mit Quecksilber(II)-chlorid $C_9H_{13}BrN \cdot Cl + HgCl_2$. Vgl. dazu READE, *Soc.* **125**, 153; **1926**, 2531. — Methylschwefelsaures Salz. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 208° (Zers.) (R., *Soc.* **125**, 150). Leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwer in Benzol, Xylol, Chloroform und Äther. Bei der Einw. von Brom in bromwasserstoffsaurer Lösung entsteht das Salz $C_9H_{13}BrN \cdot Br + Br_2$.

N-Äthyl-4-brom-anilin, 4-Brom-äthylanilin $C_8H_{10}NBr = C_6H_4Br \cdot NH \cdot C_2H_5$ (H 638). Kp_{20}: 143—147° (MARVEL, SMITH, *Am. Soc.* **45**, 2697 Anm. c).

N.N-Diäthyl-4-brom-anilin, 4-Brom-diäthylanilin $C_{10}H_{14}NBr = C_6H_4Br \cdot N(C_2H_5)_2$ (H 638; E I 318). Reagiert nicht mit Quecksilber(II)-acetat (WHITMORE, CADE, LEUCK, *Am. Soc.* **51**, 1952).

4-Brom-diphenylamin $C_{12}H_{10}NBr = C_6H_4Br \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Neben 1.2.3.5-Tetraaminobenzol bei der Reduktion von N-Phenyl-N-[4-brom-phenyl]-N'-pikryl-hydrazin mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure (GOLDSCHMIDT, RENN, *B.* **55**, 631, 640). Beim Belichten einer Lösung von Diphenylamin-diazoniumsulfat-(4) in Bromwasserstoffsäure (SÜS, *A.* **557** [1947], 240). — Prismen (aus 80%igem Methanol); F: 64° (G., R.). Nadeln (aus wäßr. Alkohol); F: 88° (S.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform (G., R.).

N-[β-Oxy-äthyl]-4-brom-anilin, β-[4-Brom-anilino]-äthylalkohol $C_8H_{10}ONBr = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch Einleiten von Äthylenoxyd in 4-Brom-anilin unter Kühlung und Erwärmen des Reaktionsgemisches auf 75° unter geringem Überdruck (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 1982). — Krystalle (aus Wasser). F: 93°. — Zersetzt sich bei der Destillation.

N-Methylen-4-brom-anilin $C_7H_6NBr = C_6H_4Br \cdot N:CH_2$. Die von INGOLD (*Soc.* **125**, 93) unter dieser Konstitution beschriebene Verbindung ist als trimeres N-Methylen-4-brom-anilin (Syst. Nr. 3796) aufzufassen (WAGNER, EISNER, *Am. Soc.* **59** [1937], 881; vgl. a. MILLER, W., *Am. Soc.* **54** [1932], 3698).

4-Brom-phenylisocyanid $C_7H_4NBr = C_6H_4Br \cdot NC$. *B.* Aus 4-Brom-anilin durch Einw. von Chloroform und alkoh. Kalilauge bei 50—60° (INGOLD, *Soc.* **125**, 98). Neben anderen Produkten bei der thermischen Zersetzung von N-Oxy-N-phenyl-N'-[4-brom-phenyl]-formamidin (Syst. Nr. 1932) und analogen Verbindungen (I., *Soc.* **125**, 98, 100, 101; vgl. BURKHARDT, LAPWORTH, ROBINSON, *Soc.* **127**, 2234). — Krystalle (aus absol. Äther). F: 99° (I.).

N-Benzyliden-4-brom-anilin, Benzaldehyd-[4-brom-anil] $C_{13}H_{10}NBr = C_6H_4Br \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ (H 641; E I 318). Setzt sich mit [3-Nitro-benzyliden]-anilin in Benzol bei längerem Erwärmen auf 80—100° teilweise zu Benzylidenanilin und N-[3-Nitro-benzyliden]-4-brom-anilin um; die Reaktion führt über eine nicht isolierte cyclische Verbindung zu einem Gleichgewicht, das auch bei der analogen Umsetzung von Benzylidenanilin mit N-[3-Nitro-benzyliden]-4-brom-anilin erreicht wird (INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* **121**, 2799). Gibt mit [4-Nitro-benzyliden]-anilin in Benzol bei Raumtemperatur in einigen Stunden, bei Siedetemperatur in wenigen Minuten Benzylidenanilin und N-[4-Nitro-benzyliden]-4-brom-anilin (I., P., *Soc.* **121**, 2803). Liefert mit [4-Oxy-benzyliden]-anilin in heißem Alkohol bei sofortiger Aufarbeitung des Reaktionsgemisches „1.4-Diphenyl-2-[4-oxy-phenyl]-3-[4-brom-phenyl]-1.3-dimethindiazidin“ $C_6H_5 \cdot HC{<}^{N(C_6H_5)}_{N(C_6H_4Br)}{>}CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (Syst. Nr. 3512), das leicht in N-[4-Oxy-benzyliden]-4-brom-anilin und Benzylidenanilin zerfällt (I., P., *Soc.* **121**, 2797).

N-[3-Nitro-benzyliden]-4-brom-anilin, 3-Nitro-benzaldehyd-[4-brom-anil] $C_{13}H_9O_2N_2Br = C_6H_4Br \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-benzaldehyd mit 4-Brom-anilin (INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* **121**, 2800; NISBET, *Soc.* **1928**, 3123). — Gelbe Prismen (aus Benzol) oder Nadeln (aus Alkohol). F: 84—85° (I., P.). — Gibt bei der Reduktion mit Benzoin in siedendem Alkohol bei Gegenwart von etwas Natriumäthylat m.m'-Azoxybenzaldehyd-bis-[4-brom-anil] (N.). Reaktion mit Benzylidenanilin s. o. im Artikel N-Benzyliden-4-brom-anilin.

N-[4-Nitro-benzyliden]-4-brom-anilin, 4-Nitro-benzaldehyd-[4-brom-anil] $C_{13}H_9O_2N_2Br = C_6H_4Br \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzaldehyd und 4-Brom-anilin in siedendem Alkohol (LOWY, KING, *Am. Soc.* **43**, 627; INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* **121**, 2803). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 160,5° (L., K.), 160—161° (I., P.). Löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol, Eisessig und Aceton, unlöslich in Wasser (L., K.).

N-[2.4-Dinitro-benzyliden]-4-brom-anilin, 2.4-Dinitro-benzaldehyd-[4-brom-anil] $C_{13}H_8O_4N_3Br = C_6H_4Br \cdot N:CH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-benzaldehyd und 4-Brom-anilin in siedendem Alkohol (LOWY, DOWNEY, *Am. Soc.* **43**, 347). — Gelbe, lichtempfindliche Nadeln (aus Alkohol). F: 162,5°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol, Eisessig und Aceton, unlöslich in Wasser.

Benzaldoxim-N-[4-brom-phenyläther], N-[4-Brom-phenyl]-isobenzaldoxim $C_{13}H_{10}ONBr = C_6H_4Br \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_5$ (E I 318). Nadeln. F: 179,5° (BAMBERGER, *B.* **57**, 2088).

3-Nitro-benzaldoxim-N-[4-brom-phenyläther] $C_{13}H_9O_3N_2Br = C_6H_4Br \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzaldehyd und 4-Brom-phenylhydroxylamin (BAMBERGER, *B.* **57**, 2088). — Strohgelbe Nadeln. F: 187,5°.

4-Nitro-benzaldoxim-N-[4-brom-phenyläther] $C_{13}H_9O_3N_2Br = C_6H_4Br \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BAMBERGER, *B.* **57**, 2088). — Gelbe Nadeln. F: 209°.

Zimtaldehyd-[4-brom-anil] $C_{15}H_{12}NBr = C_6H_4Br \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ (E I 318). Photoelektrisches Verhalten bei Ultraviolett-Bestrahlung: GALLAGHER, *Bl.* [4] **29**, 967, 972.

Zimtaldoxim-N-[4-brom-phenyläther], N-[4-Brom-phenyl]-isozimtaldoxim $C_{15}H_{12}ONBr = C_6H_4Br \cdot N(:O):CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Zimtaldehyd und 4-Brom-phenylhydroxylamin (BAMBERGER, *B.* **57**, 2088). — Hellgelbe Nadeln. F: 183—184°.

Benzochinon-(1.4)-mono-[4-brom-anil] $C_{12}H_8ONBr = C_6H_4Br \cdot N:C_6H_4:O$. *B.* Durch Oxydation von 4′-Brom-4-oxy-diphenylamin mit überschüssigem gelbem Quecksilberoxyd in siedendem Benzol (BRADFIELD, COOPER, ORTON, *Soc.* **1927**, 2860). — Scharlachrote Krystalle. F: 100—104°. — Bei der Spaltung mit verd. Schwefelsäure wurde nur 4-Brom-anilin erhalten.

N-[2-Oxy-benzyliden]-4-brom-anilin, Salicylaldehyd-[4-brom-anil] $C_{13}H_{10}ONBr = C_6H_4Br \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (H 642). Photoelektrisches Verhalten bei Ultraviolett-Bestrahlung: GALLAGHER, *Bl.* [4] **29**, 966, 972.

3.5-Dibrom-salicylaldehyd-[4-brom-anil] $C_{13}H_8ONBr_3 = C_6H_4Br \cdot N:CH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-salicylaldehyd und 4-Brom-anilin in siedendem Alkohol (BREWSTER, *Am. Soc.* **46**, 2467). — Rote Krystalle (aus Alkohol). F: 160°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Eisessig, schwer in Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin. Schwer löslich in Natronlauge; beim Erwärmen entsteht ein hellgelbes Natriumsalz. — Über Aufnahme von Essigsäure (?) vgl. BR.

Salicylaldoxim-N-[4-brom-phenyläther] $C_{13}H_{10}O_2NBr = C_6H_4Br \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus Salicylaldehyd und 4-Brom-phenylhydroxylamin (BAMBERGER, *B.* **57**, 2086). — Gelbe Blättchen. F: 186—187°. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam N-[2-Oxy-benzyl]-4-brom-anilin (Syst. Nr. 1855) und andere Produkte.

N-[4-Oxy-benzyliden]-4-brom-anilin, 4-Oxy-benzaldehyd-[4-brom-anil] $C_{13}H_{10}ONBr = C_6H_4Br \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (E I 318). Zur Bildung aus 4-Oxy-benzaldehyd und 4-Brom-anilin vgl. INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* **121**, 2798. — Leicht löslich in Alkohol und Essigester, fast unlöslich in Benzol und Ligroin.

2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-[4-brom-anil] $C_{17}H_{12}ONBr = C_6H_4Br \cdot N:CH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ (E I 319). Photoelektrisches Verhalten bei Ultraviolett-Bestrahlung: GALLAGHER, *Bl.* [4] **29**, 967, 972.

N-[4-Oxy-3-methoxy-benzyliden]-4-brom-anilin, Vanillin-[4-brom-anil] $C_{14}H_{12}O_2NBr = C_6H_4Br \cdot N:CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$ (E I 319). Photoelektrisches Verhalten bei Ultraviolett-Bestrahlung: GALLAGHER, *Bl.* [4] **29**, 968, 972.

5-Jod-vanillin-[4-brom-anil] $C_{14}H_{11}O_2NBrI = C_6H_4Br \cdot N:CH \cdot C_6H_2I(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Jod-vanillin und 4-Brom-anilin in Alkohol (HANN, *J. Washington Acad.* **14**, 83; *C.* **1924** I, 2110). — Gelbbraune Krystalle (aus Alkohol). Gibt beim Zerreiben ein metallglänzendes gelbgrünes Pulver. F: 108° (Zers.).

Ameisensäure-[4-brom-anilid], 4-Brom-formanilid $C_7H_6ONBr = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CHO$ (H 642; E I 319). *Darst.* Man kocht 86 g 4-Brom-anilin mit 73 cm³ Ameisensäure (D: 1,2), bis zwei Schichten entstehen, destilliert das Wasser unter vermindertem Druck ab und verreibt mit verd. Salzsäure; Ausbeute nahezu quantitativ (FARROW, INGOLD, *Soc.* **125**, 2550). — AgC_7H_5ONBr. Nadeln. In trocknem Zustand lichtbeständig.

N-[4-Brom-phenyl]-formiminomethyläther $C_8H_8ONBr = C_6H_4Br \cdot N:CH \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz des Ameisensäure-[4-brom-anilids] in Äther (FARROW, INGOLD, *Soc.* **125**, 2550). — Öl. Kp: 245—246°. — Beim Erwärmen mit 4-Chlor-phenylhydroxylamin in absol. Alkohol auf 60° entstehen N-Oxy-N-[4-chlor-phenyl]-N′-[4-brom-phenyl]-formamidin (Syst. Nr. 1932) und 4.4′-Dichlor-azoxybenzol.

Essigsäure-[4-brom-anilid], 4-Brom-acetanilid $C_8H_8ONBr = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 642; E I 319). *B.* Neben geringen Mengen N.N-Diacetyl-4-brom-anilin beim Kochen von 4-Brom-anilin mit 4 Mol Acetanhydrid (RAIFORD, TAFT, LANKELMA, *Am. Soc.* **46**, 2052). — Kryoskopisches Verhalten in Phenol: RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* **1928**, 1776. — Liefert bei der Einw. von Peressigsäure 4-Brom-1-nitro-benzol (BIGIAVI, *R. A. L.* [6] **5**, 587). Bei der Einw. von Natrium und flüssigem Ammoniak wird Brom quantitativ abgespalten (DAINS, BREWSTER, *Am. Soc.* **42**, 1578). Gibt beim Behandeln mit Chloramin T und Salzsäure 2-Chlor-4-brom-acetanilid (OWEN, *Soc.* **123**, 3394). Geschwindigkeit der Chlorierung am Stickstoff und im Kern in 40%iger Essigsäure bei Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 18°: ORTON, SOPER,

WILLIAMS, *Soc.* **1928**, 1000. Bei der Nitrierung (vgl. REMMERS, *B.* **7** [1874], 347; HÜBNER, *A.* **209** [1881], 356) mit überschüssiger Salpeterschwefelsäure oder 99—100%iger Salpetersäure entstehen 4-Brom-2-nitro-acetanilid, 2.4-Dibrom-6-nitro-acetanilid und 4-Brom-2.6-dinitro-acetanilid (nachgewiesen als 4-Brom-2.6-dinitro-anilin) (GRIFFITH, *Soc.* **125**, 940, 941).

Chloressigsäure-[4-brom-anilid] $C_8H_7ONClBr = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$ (H 643; E I 319). Toxische Wirkung gegenüber Colpidium und Glaucoma: WALKER, *Biochem. J.* **22**, 299.

Dichloressigsäure-[4-brom-anilid] $C_8H_6ONCl_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot CHCl_2$. *B.* Durch Behandeln von Dichloressigsäure-anilid mit Brom und Phosphorpentachlorid in Chloroform (v. BRAUN, JOSTES, HEYMONS, *B.* **60**, 100) oder mit 2 Mol Phosphorpentabromid in Benzol (v. B., J., MÜNCH, *A.* **453**, 133) und nachfolgende Behandlung mit Wasser. — Krystalle (aus Benzol oder Methanol). F: 147—148° (v. B., J., H.).

Thioessigsäure-[4-brom-anilid], 4-Brom-thioacetanilid $C_8H_8NBrS = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CS\cdot CH_3$ (E I 319). *B.* Durch Umsetzen von 4-Brom-acetanilid mit Phosphorpentasulfid (KÖNIG, *B.* **61**, 2070).

N.N-Diacetyl-4-brom-anilin, N-[4-Brom-phenyl]-diacetamid $C_{10}H_{10}O_2NBr = C_6H_4Br\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$ (H 643). *B.* Neben überwiegenden Mengen 4-Brom-acetanilid beim Kochen von 4-Brom-anilin mit 4 Mol Acetanhydrid (RAIFORD, TAFT, LANKELMA, *Am. Soc.* **46**, 2052).

α-Chlor-propionsäure-[4-brom-anilid] $C_9H_9ONClBr = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot CHCl\cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Produkten durch Erwärmen von α-Chlor-propionsäure-anilid mit Phosphorpentabromid in wenig Benzol und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Eiswasser (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 131). — Krystalle (aus Methanol). F: 124°.

Thio-n-valeriansäure-[4-brom-anilid] $C_{11}H_{14}NBrS = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CS\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Brom-phenylsenföl und überschüssigem Butylmagnesiumbromid in Äther (WORRALL, *Am. Soc.* **47**, 2975). — Nadeln. F: 112°.

Chaulmoograsäure-[4-brom-anilid] $C_{24}H_{36}ONBr =$ $C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_{12}\cdot CH\langle{CH:CH \atop CH_2\cdot CH_2}\rangle$. *B.* Beim Erhitzen von Chaulmoograsäure-amid (E II **9**, 60) mit 4-Brom-anilin auf 225° (HERRERA-BATTEKE, *Philippine J. Sci.* **32**, 38; *C.* **1927** I, 2726). — Tafeln (aus Alkohol). F: 100°. Löslich in Äther, Chloroform und Aceton, unlöslich in Petroläther.

Oxalsäure-mono-[4-brom-anilid], 4-Brom-oxanilsäure $C_8H_6O_3NBr = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2H$ (H 644). *B.* Beim Behandeln von Oxanilhydroxamsäure (S. 165) mit Bromwasser (DE PAOLINI, *G.* **56**, 758).

Malonsäure-amid-[4-brom-anilid], N-[4-Brom-phenyl]-malonamid $C_9H_9O_2N_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von Brommalonsäure-amid-[4-brom-anilid] oder von Dibrommalonsäure-amid-[4-brom-anilid] mit Kaliumjodid in Eisessig (BACKES, WEST, WHITELEY, *Soc.* **119**, 360). — Ist nicht näher beschrieben.

Malonsäure-bis-[4-brom-anilid], 4.4'-Dibrom-malonanilid $C_{15}H_{12}O_2N_2Br_2 = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4Br$ (E I 320). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BACKES, WEST, WHITELEY, *Soc.* **119**, 360, 374). — Gibt mit 1 Mol Chlor in Eisessig Chlormalonsäure-bis-[4-brom-anilid], mit 2 Mol Chlor in Chloroform Dichlormalonsäure-bis-[4-brom-anilid] (WEST, *Soc.* **121**, 2201). Liefert bei der Bromierung je nach den Bedingungen Brommalonsäure-bis-[4-brom-anilid] oder ein Derivat des 2.4.6-Tribrom-anilins (B., W., WH., *Soc.* **119**, 363, 374).

Chlormalonsäure-bis-[4-brom-anilid] $C_{15}H_{11}O_2N_2ClBr_2 = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot CHCl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch Behandlung von Malonsäure-bis-[4-brom-anilid] mit 1 Mol Chlor in Eisessig (WEST, *Soc.* **121**, 2201). — Prismen (aus Eisessig). F: 239°. Leicht löslich in Aceton und Eisessig, schwer in anderen organischen Lösungsmitteln. — Gibt bei weiterer Chlorierung Dichlormalonsäure-bis-[4-brom-anilid], beim Behandeln mit 1 Mol Brom Chlorbrommalonsäure-bis-[4-brom-anilid].

Dichlormalonsäure-bis-[4-brom-anilid] $C_{15}H_{10}O_2N_2Cl_2Br_2 = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot CCl_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch Einw. von 2 Mol Chlor auf Malonsäure-bis-[4-brom-anilid] in Chloroform (WEST, *Soc.* **121**, 2201). — Nadeln (aus Eisessig). F: 184°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln außer Eisessig.

Brommalonsäure-amid-[4-brom-anilid] $C_9H_8O_2N_2Br_2 = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von Malonsäure-amid-anilid mit 2 Mol Brom in Eisessig auf dem Wasserbad (BACKES, WEST, WHITELEY, *Soc.* **119**, 372). — Nadeln (aus Alkohol). F: 200° (Zers.) (B., W., WH.). — Wird durch Kaliumjodid in Eisessig bei Zimmertemperatur innerhalb 2 Stdn., oberhalb 60° sofort zu Malonsäure-amid-[4-brom-anilid] reduziert (B., W., WH.). Geschwindigkeit der Reduktion durch Jodwasserstoffsäure und Essigsäure in Methanol bei 25° und 30,2°: WEST, *Soc.* **127**, 753.

Brommalonsäure-methylamid-[4-brom-anilid] $C_{10}H_{10}O_2N_2Br_2 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von 2 Mol Brom auf Malonsäure-methylamid-anilid (S. 167) in heißem Eisessig (WEST, *Soc.* **127**, 751). — Nadeln (aus Alkohol). F: 187°. — Geschwindigkeit der Reduktion durch Jodwasserstoffsäure und Essigsäure in Methanol bei 25°: WEST.

Brommalonsäure-äthylamid-[4-brom-anilid] $C_{11}H_{12}O_2N_2Br_2 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (WEST, *Soc.* **127**, 751). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 179°. — Geschwindigkeit der Reduktion durch Jodwasserstoffsäure und Essigsäure in Methanol bei 25°: WEST.

Brommalonsäure-bis-[4-brom-anilid] $C_{15}H_{11}O_2N_2Br_3 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Br$. *B.* Man versetzt eine Lösung von Malonanilid in heißem Eisessig tropfenweise mit einer Lösung von 3,5 Mol Brom in Chloroform (BACKES, WEST, WHITELEY, *Soc.* **119**, 373). Durch Bromierung von Malonsäure-bis-[4-brom-anilid] (B., W., WH., *Soc.* **119**, 374). — Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 236° (B., W., WH.). — Wird durch Kaliumjodid in Eisessig bei Zimmertemperatur innerhalb 2 Stdn., oberhalb 60° sofort zu Malonsäure-bis-[4-brom-anilid] reduziert (B., W., WH.). Liefert mit Chlor Chlorbrommalonsäure-bis-[4-brom-anilid] (WEST, *Soc.* **121**, 2201). Gibt bei weiterer Bromierung je nach den Bedingungen Dibrommalonsäure-bis-[4-brom-anilid], Dibrommalonsäure-bis-[2.4-dibrom-anilid] oder ein Derivat des 2.4.6-Tribrom-anilins (B., W., WH., *Soc.* **119**, 363, 374).

Chlorbrommalonsäure-bis-[4-brom-anilid] $C_{15}H_{10}O_2N_2ClBr_3 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot CClBr \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Br$. *B.* Beim Behandeln von Brommalonsäure-bis-[4-brom-anilid] oder von Dibrommalonsäure-bis-[4-brom-anilid] mit Chlor (WEST, *Soc.* **121**, 2201). Beim Behandeln von Chlormalonsäure-bis-[4-brom-anilid] mit 1 Mol Brom (W.). — Prismen (aus Alkohol). F: 162°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Benzol.

Dibrommalonsäure-amid-[4-brom-anilid] $C_9H_7O_2N_2Br_3 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot CBr_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von Malonsäure-amid-anilid mit 3,5 Mol Brom in Eisessig auf dem Wasserbad (BACKES, WEST, WHITELEY, *Soc.* **119**, 373). — Prismen (aus Alkohol). F: 142°. — Wird durch Kaliumjodid in Eisessig bei Zimmertemperatur innerhalb 2 Stdn., oberhalb 60° sofort zu Malonsäure-amid-[4-brom-anilid] reduziert. Gibt bei mehrtägiger Einw. von überschüssigem Brom in Eisessig Dibrommalonsäure-amid-[2.4-dibrom-anilid].

Dibrommalonsäure-bis-[4-brom-anilid] $C_{15}H_{10}O_2N_2Br_4 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot CBr_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch langsamen Zusatz einer Lösung von 2 Mol Brom in Chloroform zu einer Lösung von Brommalonsäure-bis-[4-brom-anilid] in heißem Eisessig und mehrtägiges Aufbewahren des Reaktionsgemisches (BACKES, WEST, WHITELEY, *Soc.* **119**, 374). — Prismen. F: 164° (B., W., WH.). — Wird durch Kaliumjodid in Eisessig bei Zimmertemperatur innerhalb 2 Stdn., oberhalb 60° sofort zu Malonsäure-bis-[4-brom-anilid] reduziert (B., W., WH.). Gibt beim Behandeln mit Chlor Chlorbrommalonsäure-bis-[4-brom-anilid] (WEST, *Soc.* **121**, 2201).

Brommalonsäure-bis-[N-methyl-4-brom-anilid] $C_{17}H_{15}O_2N_2Br_3 = C_6H_4Br \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CHBr \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch mehrtägige Einw. von Bromdampf auf Brommalonsäure-bis-methylanilid (S. 168) und Kochen des entstandenen roten Perbromids mit Alkohol (WEST, *Soc.* **121**, 2199). — Prismen (aus Alkohol). F: 172°. Mäßig löslich in organischen Lösungsmitteln.

Brommalonsäure-bis-[4.4'-dibrom-diphenylamid] $C_{27}H_{17}O_2N_2Br_5 = (C_6H_4Br)_2N \cdot CO \cdot CHBr \cdot CO \cdot N(C_6H_4Br)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (WEST, *Soc.* **121**, 2200). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 169°. Leicht löslich in Chloroform und Eisessig, schwer in anderen Lösungsmitteln.

Bernsteinsäure-bis-[4-brom-anilid], N.N'-Bis-[4-brom-phenyl]-succinamid $C_{16}H_{14}O_2N_2Br_2 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Brom-anilin mit Bernsteinsäure auf 180—185° (SANNA, REPETTO, *G.* **57**, 780). — Nadeln. F: 271° (S., R.), 284° (unkorr.) (BARNICOAT, *Soc.* **1927**, 2928). Unlöslich in Benzol, Toluol und Wasser; löslich in Mineralsäuren (S., R.).

α.α'-Dibrom-bernsteinsäure-mono-[4-brom-anilid] $C_{10}H_8O_3NBr_3 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$. F: 130° (SANNA, MACCIOTTA, *G.* **57**, 772). — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid N-[4-Brom-phenyl]-α.α'-dibrom-succinimid (Syst. Nr. 3201).

Glutarsäure-bis-[4-brom-anilid] $C_{17}H_{16}O_2N_2Br_2 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Br$. F: 256° (unkorr.) (BARNICOAT, *Soc.* **1927**, 2928). Kryoskopisches Verhalten in Phenol: RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* **1928**, 1776.

Adipinsäure-bis-[4-brom-anilid] $C_{18}H_{18}O_2N_2Br_2 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Br$. F: 268° (unkorr.) (BARNICOAT, *Soc.* **1927**, 2928).

Pimelinsäure-bis-[4-brom-anilid] $C_{19}H_{20}O_2N_2Br_2 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Br$. F: 240° (unkorr.) (BARNICOAT, *Soc.* **1927**, 2928).

Korksäure-bis-[4-brom-anilid] $C_{20}H_{22}O_2N_2Br_2 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_6 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Br$. F: 248° (unkorr.) BARNICOAT, *Soc.* **1927**, 2928).

Azelainsäure-bis-[4-brom-anilid] $C_{21}H_{24}O_2N_2Br_2 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Br$. F: 225° (unkorr.) (BARNICOAT, *Soc.* **1927**, 2928).

Sebacinsäure-bis-[4-brom-anilid] $C_{22}H_{26}O_2N_2Br_2 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_8 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Br$. F: 225° (unkorr.) (BARNICOAT, *Soc.* **1927**, 2928).

Nonan-dicarbonsäure-(1.9)-bis-[4-brom-anilid] $C_{23}H_{28}O_2N_2Br_2 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_9 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Br$. F: 215° (unkorr.) (BARNICOAT, *Soc.* **1927**, 2928).

Decan-dicarbonsäure-(1.10)-bis-[4-brom-anilid] $C_{24}H_{30}O_2N_2Br_2 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Br$. F: 213° (unkorr.) (BARNICOAT, *Soc.* **1927**, 2928).

Undecan-dicarbonsäure-(1.11)-bis-[4-brom-anilid] $C_{25}H_{32}O_2N_2Br_2 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Br$. F: 202° (unkorr.) (BARNICOAT, *Soc.* **1927**, 2928).

Chlorfumarsäure-bis-[4-brom-anilid] $C_{16}H_{11}O_2N_2ClBr_2 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH\!:\!CCl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus Chlorfumarsäure-dichlorid und überschüssigem 4-Brom-anilin in Äther (CHATTAWAY, PARKES, *Soc.* **125**, 467). Durch Einw. von Brom auf Chlorfumarsäure-dianilid in Eisessig (CH., P.). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 236°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

[d-Camphersäure]-α-[4-brom-anilid], N-[4-Brom-phenyl]-α-campheramidsäure

$$C_{16}H_{20}O_3NBr = \begin{matrix} H_2C \text{——} C(CH_3)(CO_2H) \\ | \\ H_2C \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_6H_4Br) \end{matrix} \!\!> C(CH_3)_2$$

(H 645). $[\alpha]_D^{33}$: +51,3° (Methanol; c = 1,1), +46,7° (Alkohol; c = 1,1), +35,4° (Aceton; c = 1,1), +42,3° (Methyläthylketon; c = 1,2) (SINGH, AHUJA, LAL, *Soc.* **1928**, 2413).

Stilben-dicarbonsäure-(2.2')-bis-[N-methyl-4-brom-anilid] $C_{30}H_{24}O_2N_2Br_2 = C_6H_4Br \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH\!:\!CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus Stilben-dicarbonsäure-(2.2')-dichlorid und N-Methyl-4-brom-anilin in siedendem Benzol (RUGGLI, MEYER, *Helv.* **5**, 55). — Krystallisiert aus Benzol mit 1 C_6H_6, aus Alkohol mit 1 $C_2H_5 \cdot OH$. Schmilzt benzolhaltig bei 167°, alkoholhaltig bei 104°, lösungsmittelfrei bei 200°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol, Toluol und Eisessig, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther. — Reaktion mit Chlor oder Brom: R., M.

4-Brom-carbanilsäure-äthylester, 4-Brom-phenylurethan $C_9H_{10}O_2NBr = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 645; E I 320). F: 85° (BASTERFIELD, WOODS, WRIGHT, *Am. Soc.* **48**, 2372).

4-Brom-carbanilsäure-butylester $C_{11}H_{14}O_2NBr = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Brom-anilin und Chlorameisensäurebutylester bei Gegenwart von Pyridin in Äther (CHATTAWAY, SAERENS, *Soc.* **117**, 710). — Prismen. F: 67°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

4-Brom-phenylharnstoff $C_7H_7ON_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (H 645). *B.* Durch Behandeln von 4-Brom-anilin mit Kaliumcyanat in verd. Salzsäure (SCOTT, COHEN, *Soc.* **121**, 2043; SC., *Soc.* **123**, 3199). Beim Erhitzen von Allophansäure-äthylester mit 4-Brom-anilin auf 140° (DAINS, WERTHEIM, *Am. Soc.* **42**, 2306). — Schmilzt bei sehr raschem Erhitzen (50°/Min.) bei 220°, erstarrt bei ca. 225° wieder und zersetzt sich bei ca. 296°; bei langsamem Erhitzen erfolgt Zersetzung bei 296° ohne vorherige Veränderung (WHEELER, *Am. Soc.* **51**, 3653). Löst sich in 200 Tln. heißem Wasser, 7 Tln. heißem Alkohol oder in 5 Tln. Eisessig (WH.). — Liefert beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure (10% SO_3) auf 60° 5-Brom-2-ureido-benzol-sulfonsäure-(1) (SC., C.).

N-Äthyl-N'-[4-brom-phenyl]-harnstoff $C_9H_{11}ON_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Brom-anilin und Äthylisocyanat in Äther (KNIPHORST, *R.* **44**, 706 Anm.). — F: 211—212° (korr.; Zers.). Leicht löslich in Aceton und heißem Alkohol, schwer in Benzol und Chloroform und in warmem Äther, Petroläther und Wasser. — Liefert beim Behandeln mit absol. Salpetersäure, zunächst bei —15°, dann bei Raumtemperatur N-Nitro-N-äthyl-N'-[4-brom-2.6-dinitro-phenyl]-harnstoff (S. 418).

N-Phenyl-N'-[4-brom-phenyl]-harnstoff $C_{13}H_{11}ON_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 645). Schmilzt zwischen 235° und 250° (INGOLD, *Soc.* **125**, 98).

N-[4-Chlor-phenyl]-N'-[4-brom-phenyl]-harnstoff $C_{13}H_{10}ON_2ClBr = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Neben anderen Produkten bei der thermischen Zersetzung von N-Oxy-N-[4-chlor-phenyl]-N'-[4-brom-phenyl]-formamidin bzw. von N-Oxy-N'-[4-chlor-phenyl]-N-[4-brom-phenyl]-formamidin (Syst. Nr. 1932) (INGOLD, *Soc.* **125**, 101; vgl. FARROW, I., *Soc.* **125**, 2551, 2552; BURKHARDT, LAPWORTH, ROBINSON, *Soc.* **127**, 2234). Aus 4-Chlor-4'-brom-diphenylcarbodiimid (S. 353) beim Kochen mit Wasser oder beim Aufbewahren mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (I., *Soc.* **125**, 101). — Nadeln (aus Eisessig). F: ca. 300° (Zers.) (I.).

N.N'-Bis-[4-brom-phenyl]-harnstoff $C_{13}H_{10}ON_2Br_2 = (C_6H_4Br\cdot NH)_2CO$ (H 645; E I 320). *B.* Beim Erhitzen von Allophansäure-äthylester mit 4-Brom-anilin auf 150° (DAINS, WERTHEIM, *Am. Soc.* **42**, 2307).

1.5-Bis-[4-brom-phenyl]-biuret $C_{14}H_{11}O_2N_3Br_2 = (C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO)_2NH$. *B.* Beim Erhitzen von Allophansäure-äthylester mit 4-Brom-anilin auf 120° (DAINS, WERTHEIM, *Am. Soc.* **42**, 2306). — Tafeln (aus Nitrobenzol). Zersetzt sich von 280° an.

Aceton-[4-(4-brom-phenyl)-semicarbazon] $C_{10}H_{12}ON_3Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C(CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von 4-[4-Brom-phenyl]-semicarbazid (E I 321) mit überschüssigem Aceton in Alkohol (WHEELER, *Am. Soc.* **51**, 3654). — Prismen. F: 174° (korr.). Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser.

Chloraceton-[4-(4-brom-phenyl)-semicarbazon] $C_{10}H_{11}ON_3ClBr = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C(CH_3)\cdot CH_2Cl$. Nadeln. F: 182° (korr.; Zers.) (WHEELER, *Am. Soc.* **51**, 3654).

α.α'-Dichlor-aceton-[4-(4-brom-phenyl)-semicarbazon] $C_{10}H_{10}ON_3Cl_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C(CH_2Cl)_2$. Nadeln. F: 196° (korr.; Zers.) (WHEELER, *Am. Soc.* **51**, 3654).

Methyläthylketon-[4-(4-brom-phenyl)-semicarbazon] $C_{11}H_{14}ON_3Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C(CH_3)\cdot C_2H_5$. Tafeln. F: 175° (korr.) (WHEELER, *Am. Soc.* **51**, 3654).

Acetophenon-[4-(4-brom-phenyl)-semicarbazon] $C_{15}H_{14}ON_3Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C(CH_3)\cdot C_6H_5$. Nadeln. F: 218° (unkorr.) (WHEELER, *Am. Soc.* **51**, 3654).

Benzophenon-[4-(4-brom-phenyl)-semicarbazon] $C_{20}H_{16}ON_3Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C(C_6H_5)_2$. Nadeln. F: 205° (korr.) (WHEELER, *Am. Soc.* **51**, 3654).

[4-Brom-phenyl]-thioharnstoff $C_7H_7N_2BrS = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$ (H 646). F: 183,5° bis 184° (korr.) (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1706). — Gibt beim Behandeln mit Brom in Chloroform je nach der Menge des Broms das Hydrodibromid oder das Hydrotetrabromid des 6-Brom-2-amino-benzthiazols (Syst. Nr. 4278) (HUNTER, *Soc.* **1926**, 1397; DYSON, HUNTER, MORRIS, *Soc.* **1927**, 1188, 1191; vgl. H., *Soc.* **1930**, 127 Anm.).

N-Methyl-N'-[4-brom-phenyl]-thioharnstoff $C_8H_9N_2BrS = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Brom-phenylsenföl und Methylamin in siedendem Alkohol (HUNTER, SOYKA, *Soc.* **1926**, 2961). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148° (H., S.). — Gibt beim Behandeln mit überschüssigem Brom in Chloroform das Hydrohexabromid des 6-Brom-2-methylamino-benzthiazols (Syst. Nr. 4278) (H., S.; vgl. H., *Soc.* **1930**, 127 Anm.).

N-Äthyl-N'-[4-brom-phenyl]-thioharnstoff $C_9H_{11}N_2BrS = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (HUNTER, SOYKA, *Soc.* **1926**, 2961, 2962). — Nadeln (aus Alkohol). F: 129° (H., S.), 135° (ALIAZAM, H., KHAN, *Soc.* **1934**, 709). — Gibt mit Brom in siedendem Chloroform Hydroperbromide des 6-Brom-2-äthylamino-benzthiazols (H., S.; A., H., KH.; vgl. a. H., *Soc.* **1930**, 127 Anm.).

N-Propyl-N'-[4-brom-phenyl]-thioharnstoff $C_{10}H_{13}N_2BrS = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CS{:}NH\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 120° (HUNTER, SOYKA, *Soc.* **1926**, 2962).

N-Butyl-N'-[4-brom-phenyl]-thioharnstoff $C_{11}H_{15}N_2BrS = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 111° (HUNTER, SOYKA, *Soc.* **1926**, 2962).

N-Isobutyl-N'-[4-brom-phenyl]-thioharnstoff $C_{11}H_{15}N_2BrS = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Tafeln (aus Alkohol). F: 119° (HUNTER, SOYKA, *Soc.* **1926**, 2963).

N-Pentyl-N'-[4-brom-phenyl]-thioharnstoff $C_{12}H_{17}N_2BrS = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3$. F: 115° (HUNTER, SOYKA, *Soc.* **1926**, 2963).

N-Isoamyl-N'-[4-brom-phenyl]-thioharnstoff $C_{12}H_{17}N_2BrS = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_5H_{11}$. Nadeln (aus Alkohol). F: 120° (HUNTER, SOYKA, *Soc.* **1926**, 2963).

N-Hexyl-N'-[4-brom-phenyl]-thioharnstoff $C_{13}H_{19}N_2BrS = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Analog N-Methyl-N'-[4-brom-phenyl]-thioharnstoff (HUNTER, SOYKA, *Soc.* **1926**, 2961, 2964). — Tafeln (aus 50%igem Alkohol). F: 106° (HUNTER, SOYKA, *Chem. N.* **134**, 13; *C.* **1927** I, 1292).

N-Heptyl-N'-[4-brom-phenyl]-thioharnstoff $C_{14}H_{21}N_2BrS = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot [CH_2]_6\cdot CH_3$. Tafeln (aus Alkohol). F: 100° (HUNTER, SOYKA, *Soc.* **1926**, 2964).

N-Phenyl-N'-[4-brom-phenyl]-thioharnstoff $C_{13}H_{11}N_2BrS = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H$ (H 646). *B.* Aus 4-Brom-anilin und Phenylsenföl in heißem Alkohol (OTTERBACHER, WHITMORE, *Am. Soc.* **51**, 1910). — Krystalle (aus Alkohol). F: 148° (O., WH.). — Gibt bei kurzem Kochen mit Brom in Chloroform das Hydrotribromid des 2-[4-Brom-anilino]-benzthiazols (Syst. Nr. 4278) (DYSON, HUNTER, SOYKA, *Soc.* **1929**, 462). Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Äthylendibromid auf 110—130° 3-[4-Brom-phenyl]-thiazolidon-(2)-anil (Syst. Nr. 4271) (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 1987).

N.N'-Bis-[4-brom-phenyl]-thioharnstoff $C_{13}H_{10}N_2Br_2S = (C_6H_4Br\cdot NH)_2CS$ (H 646). *B.* Aus dem nicht näher beschriebenen Ammoniumsalz der 4-Brom-dithiocarbanilsäure beim Kochen mit Wasser (DAINS, IRVIN, HARREL, *Am. Soc.* **43**, 614). Man kocht 2 Mol 4-Brom-anilin mit 1 Mol Thiophosgen in Wasser, bis das Thiophosgen vollständig umgesetzt ist, versetzt mit 1 Mol Kaliumcarbonat und kocht nochmals einige Stunden (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1703, 1706). Zur Bildung aus 4-Brom-anilin und Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Schwefel in Alkohol (H 646) vgl. HUNTER, SOYKA, *Soc.* **1926**, 2961. — F: 188° (korr.) (DY., G.), 188° (DAINS, I., HA.), 184—185° (HU., S.). — Gibt mit überschüssigem Brom in Chloroform bei Raumtemperatur das Perbromid (s. u.); bei Siedetemperatur wandelt sich das primär entstehende Perbromid in das Hydropentabromid des 6-Brom-2-[4-brom-anilino]-benzthiazols (Syst. Nr. 4278) um (DYSON, HUNTER, SOYKA, *Soc.* **1929**, 460, 461).

Perbromid $C_{13}H_{10}N_2Br_6S$. *B.* s. o. Orangefarbene Nadeln. F: 164° (Zers.) (DYSON, HUNTER, SOYKA, *Soc.* **1929**, 461). Gibt bei der Reduktion mit schwefliger Säure N.N'-Bis-[4-brom-phenyl]-thioharnstoff. Beim Behandeln mit 20%iger Kalilauge entsteht ein aus Alkohol + Essigester in Schuppen krystallisierendes, bei 275° (Zers.) schmelzendes Produkt.

N-Allyl-N-phenyl-N'-[4-brom-phenyl]-thioharnstoff $C_{16}H_{15}N_2BrS = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CS\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Allylanilin und 4-Brom-phenylsenföl (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **44**, 2638). — F: 123°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure oder beim Behandeln mit Acetylchlorid 3-Phenyl-5-methyl-thiazolidon-(2)-[4-brom-anil] (Syst. Nr. 4271).

N-[β-Oxy-äthyl]-N-phenyl-N'-[4-brom-phenyl]-thioharnstoff $C_{15}H_{15}ON_2BrS = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CS\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus [β-Oxy-äthyl]-anilin und 4-Brom-phenylsenföl in Alkohol oder ohne Lösungsmittel (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 1983). — F: 131°. — Beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht 3-Phenyl-thiazolidon-(2)-[4-brom-anil] (Syst. Nr. 4271).

4-[4-Brom-phenyl]-thiosemicarbazid $C_7H_8N_3BrS = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Brom-phenylsenföl und überschüssigem Hydrazinhydrat in kalter alkoholischer Lösung (GUHA, RÂY, *Am. Soc.* **47**, 387). — F: 189° [1]). Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in kaltem verdünntem Alkali. — Gibt beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff und alkoh. Kalilauge im Rohr auf 100° 2-[4-Brom-phenylimino]-5-thion-1.3.4-thiodiazolidin.

Hydrazin-N.N'-bis-[thiocarbonsäure-4-brom-anilid], 1.6-Bis-[4-brom-phenyl]-dithiohydrazodicarbonamid $C_{14}H_{12}N_4Br_2S_2 = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch Kochen von 2 Mol 4-Brom-phenylsenföl mit je 1 Mol Hydrazinsulfat und Natriumcarbonat in Alkohol (GUHA, *Am. Soc.* **45**, 1041). — Krystalle (aus Alkohol). F: 213°.

N-[β-Oxy-äthyl]-N'-allyl-N-[4-brom-phenyl]-thioharnstoff $C_{12}H_{15}ON_2BrS = C_6H_4Br\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot OH)\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus N-[β-Oxy-äthyl]-4-brom-anilin und Allylsenföl in Alkohol oder ohne Lösungsmittel (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 1983). — F: 96°.

N-[β-Oxy-äthyl]-N'-phenyl-N-[4-brom-phenyl]-thioharnstoff $C_{15}H_{15}ON_2BrS = C_6H_4Br\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot OH)\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 1983). — F: 98°. — Beim Erhitzen mit Salzsäure bis zur Lösung entsteht 3-[4-Brom-phenyl]-thiazolidon-(2)-anil (Syst. Nr. 4271).

Phenyl-[4-brom-phenyl]-carbodiimid $C_{13}H_9N_2Br = C_6H_4Br\cdot N:C:N\cdot C_6H_5$. *B.* Neben anderen Produkten bei der thermischen Zersetzung von N-Oxy-N-phenyl-N'-[4-brom-phenyl]-formamidin (Syst. Nr. 1932) (INGOLD, *Soc.* **125**, 98; vgl. BURKHARDT, LAPWORTH, ROBINSON, *Soc.* **127**, 2234). — Viscose Flüssigkeit. Kp_{11}: 185° (I.). — Gibt mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure N-Phenyl-N'-[4-brom-phenyl]-harnstoff (I.).

4-Chlor-4'-brom-diphenylcarbodiimid $C_{13}H_8N_2ClBr = C_6H_4Br\cdot N:C:N\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Neben anderen Produkten bei der thermischen Zersetzung von N-Oxy-N-[4-chlor-phenyl]-N'-[4-brom-phenyl]-formamidin oder von N-Oxy-N'-[4-chlor-phenyl]-N-[4-brom-phenyl]-formamidin (Syst. Nr. 1932) (INGOLD, *Soc.* **125**, 101; vgl. FARROW, I., *Soc.* **125**, 2551, 2552; BURKHARDT, LAPWORTH, ROBINSON, *Soc.* **127**, 2234). — Gelbe viscose Flüssigkeit. Kp_{11}: 198—200° (I.). — Gibt beim Kochen mit Wasser oder beim Aufbewahren mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure N-[4-Chlor-phenyl]-N'-[4-brom-phenyl]-harnstoff (I.).

Kohlensäure-bis-[4-brom-anil], 4.4'-Dibrom-diphenylcarbodiimid $C_{13}H_8N_2Br_2 = C_6H_4Br\cdot N:C:N\cdot C_6H_4Br$. *B.* Neben anderen Produkten bei der thermischen Zersetzung von N-Oxy-N.N'-bis-[4-brom-phenyl]-formamidin (Syst. Nr. 1932) (INGOLD, *Soc.* **125**, 101; vgl. BURKHARDT, LAPWORTH, ROBINSON, *Soc.* **127**, 2234). — Gelbe viscose Flüssigkeit. Kp_{10}: 202° (I.). — Gibt beim Kochen mit Wasser oder beim Aufbewahren mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure N.N'-Bis-[4-brom-phenyl]-harnstoff (I.).

---

[1]) Beim Zufügen von Hydrazinhydrat zu einer sehr verdünnten alkoholischen Lösung von 4-Brom-phenylsenföl erhielten GUHA, RÂY (*Am. Soc.* **47**, 387 Anm. 5) eine isomere Verbindung $C_7H_8N_3BrS$ (F: 110°; löslich in Alkohol, unlöslich in kaltem verdünntem Alkali), die sich nicht in ein Thiodiazolidin-Derivat überführen ließ.

4-Brom-phenylisothiocyanat, 4-Brom-phenylsenföl $C_7H_4NBrS = C_6H_4Br \cdot N:CS$ (H 647). *B.* Durch kurzes Kochen von N.N′-Bis-[4-brom-phenyl]-thioharnstoff mit Acetanhydrid (HUNTER, *Chem. N.* **130**, 402; *C.* **1925** II, 1152; H., SOYKA, *Soc.* **1926**, 2961). Durch Umsetzung von 4-Brom-anilin mit einer wäßr. Suspension von 1 Tl. Thiophosgen und nachfolgende Destillation mit Wasserdampf (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1702, 1706). — Angenehm riechende Nadeln. F: 60—61° (korr.) (DY., G.). — Gibt mit Hydrazin je nach den Bedingungen 4-[4-Brom-phenyl]-thiosemicarbazid (S. 353) (GUHA, RÂY, *Am. Soc.* **47**, 387), eine isomere Verbindung $C_7H_8N_3BrS$ (S. 353 Anm.) (GU., R., *Am. Soc.* **47**, 387 Anm. 5) oder 1.6-Bis-[4-brom-phenyl]-dithiohydrazodicarbonamid (S. 353) (GU., *Am. Soc.* **45**, 1041).

α-Oximino-propionsäure-[4-brom-anilid] $C_9H_9O_2N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3):N \cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von α-Oximino-propionsäure-anilid mit Brom in Eisessig (PONZIO, DE PAOLINI, *G.* **57**, 641). — Nadeln (aus Benzol). F: 206—208° (Zers.). In der Kälte löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwer löslich in Benzol und Chloroform, sehr schwer in Ligroin und Wasser.

Acetylthioessigsäure-[4-brom-anilid] $C_{10}H_{10}ONBrS = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CS \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Kalilauge auf Diacetylthioessigsäure-[4-brom-anilid] (WORRALL, *Am. Soc.* **42**, 1060). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 110—111°.

2-Nitro-phenylbrenztraubensäure-äthylester-[4-brom-anil] $C_{17}H_{15}O_4N_2Br = C_6H_4Br \cdot N:C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch Erwärmen von 2-Nitro-phenylbrenztraubensäure-äthylester mit 4-Brom-anilin (WISLICENUS, THOMA, *A.* **436**, 49). Beim Behandeln von 2-Nitro-phenylbrenztraubensäure-äthylester-anil in Äther mit 1 Mol Brom in Chloroform (W., TH.). — Dunkelrote Prismen. F: 136—137°. — Wird durch äther. Salzsäure gespalten.

Diacetylthioessigsäure-[4-brom-anilid] $C_{12}H_{12}O_2NBrS = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CS \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Acetylacetons und 4-Brom-phenylsenföl in Äther (WORRALL, *Am. Soc.* **42**, 1060). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 137—139°. — Beim Behandeln mit Kalilauge bei Zimmertemperatur entsteht Acetylthioessigsäure-[4-brom-anilid]. Liefert beim Kochen mit Hydroxylamin in Alkohol 3-[4-Brom-anilino]-5-methyl-isoxazol (Syst. Nr. 4272).

Formylmalonsäure-diäthylester-oxim-N-[4-brom-phenyläther] $C_{14}H_{16}O_5NBr = C_6H_4Br \cdot N(:O):CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Zur Konstitution vgl. BURKHARDT, LAPWORTH, *Soc.* **127**, 1747. — *B.* Aus Methylenmalonsäure-diäthylester und 4-Brom-1-nitroso-benzol in wenig Chloroform bei Siedetemperatur (INGOLD, WEAVER, *Soc.* **125**, 1461). — Nadeln (aus Äther). F: 132—133° (I., W.).

Anilinoessigsäure-[4-brom-anilid], N-Phenyl-glycin-[4-brom-anilid] $C_{14}H_{13}ON_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Chloressigsäure-[4-brom-anilid] mit 2 Tln. Anilin auf 140—160° (RUGGLI, MARSZAK, *Helv.* **11**, 196). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 153—154°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Wasser und Äther.

4-Brom-anilinoessigsäure-[4-brom-anilid], N-[4-Brom-phenyl]-glycin-[4-brom-anilid] $C_{14}H_{12}ON_2Br_2 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4Br$ (H 649). *B.* Beim Behandeln von Anilinoessigsäure-[N.N′-diphenyl-amidin] (S. 293) mit Brom bei Gegenwart von Natriumcarbonat in Chloroform (RUGGLI, MARSZAK, *Helv.* **11**, 192).

Methansulfonsäure-[4-brom-anilid] $C_7H_8O_2NBrS = C_6H_4Br \cdot NH \cdot SO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Methansulfonsäure-chlorid und 2 Mol 4-Brom-anilin in Benzol (MARVEL, HELFRICK, BELSLEY, *Am. Soc.* **51**, 1273). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 136°. Löslich in 10%iger Natronlauge. — Wird beim Kochen mit 60%iger Schwefelsäure hydrolysiert.

4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-[4-brom-anilid] $C_{12}H_9O_2NBr_2S = C_6H_4Br \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Br$ (E I 322). F: 145° (MARVEL, SMITH, *Am. Soc.* **45**, 2697). Löslich in heißer, schwer löslich in kalter 10%iger Natronlauge.

3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-[4-brom-anilid] $C_{12}H_9O_4N_2BrS = C_6H_4Br \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Krystalle (aus 75%igem Alkohol). F: 120,5° (MARVEL, KINGSBURY, SMITH, *Am. Soc.* **47**, 167). Schwer löslich in Alkalien.

Benzylsulfonsäure-[4-brom-anilid] $C_{13}H_{12}O_2NBrS = C_6H_4Br \cdot NH \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 133,5° (MARVEL, GILLESPIE, *Am. Soc.* **48**, 2943). Löslich in verd. Alkalien.

4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-[N-äthyl-4-brom-anilid] $C_{14}H_{13}O_2NBr_2S = C_6H_4Br \cdot N(C_2H_5) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Br$. Krystalle (aus 60%igem Alkohol). F: 118,5° (MARVEL, SMITH, *Am. Soc.* **45**, 2697). Unlöslich in 10%iger Natronlauge.

N-Nitroso-N-methyl-4-brom-anilin, Methyl-[4-brom-phenyl]-nitrosamin $C_7H_7ON_2Br = C_6H_4Br \cdot N(NO) \cdot CH_3$ (H 650; E I 322). *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure auf N-Methyl-4-brom-anilin (VOTOČEK, LUKEŠ, *Bl.* [4] **35**, 874, 876). Aus Methylanilin durch Bromierung und nachfolgende Behandlung mit Natriumnitrit und Salzsäure (V., L.). Die Bildung aus N.N-Dimethyl-4-brom-anilin, Natriumnitrit und Salzsäure (H 650) wird durch

Erwärmen begünstigt (V., L., *Bl.* [4] **35**, 875; *C.* **1929** I, 1685). Durch Einw. von Tetranitromethan und Pyridin auf N.N-Dimethyl-4-brom-anilin in siedendem Alkohol (SCHMIDT, SCHUMACHER, *B.* **54**, 1416). — F: 78° (V., L.).

N-Nitroso-4-brom-acetanilid $C_8H_7O_2N_2Br = C_6H_4Br \cdot N(NO) \cdot CO \cdot CH_3$ (H 650). Bei der Reaktion mit α-Naphthol in Chloroform entstehen dunkelgefärbte Produkte (BAMBERGER, *B.* **53**, 2320). Liefert mit α-Naphthylamin in Chloroform [4-Brom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthylamin-(1) (Syst. Nr. 2180) (B.). [GRIMM]

4-Chlor-2-brom-anilin C_6H_5NClBr, Formel I (H 651). *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei längerer Einw. von bei 0° gesättigter wäßriger Bromwasserstoffsäure auf N-[4-Chlor-phenyl]-hydroxylamin (Syst. Nr. 1932) (BAMBERGER, *A.* **424**, 306; **441**, 313). — F: 65° (B.). — Beim Einleiten von Jodmonochlorid-Dampf in eine verdünnte essigsaure Lösung entsteht 4-Chlor-6-brom-2-jod-anilin (E I 336) (HEISIG, *Am. Soc.* **50**, 143).

4-Chlor-2-brom-acetanilid $C_8H_7ONClBr = C_6H_3ClBr \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 651; E I 322). *B.* Durch Erwärmen von 4-Chlor-acetanilid mit überschüssigem Brom und Natriumacetat (vgl. E I 322) in 70%iger Essigsäure auf 70° (OWEN, *Soc.* **123**, 3394). Aus 4-Chlor-acetanilid und Brom in Wasser (BAMBERGER, *A.* **441**, 314). — E: 134,6° (O.); F: 132,5—133° (B.). — Thermische Analyse des binären Systems mit 2-Chlor-4-brom-acetanilid: O.

2-Chlor-4-brom-anilin C_6H_5NClBr, Formel II (H 652). *B.* Durch Verseifung von 2-Chlor-4-brom-acetanilid (s. u.) mit siedender alkoholischer Kalilauge (HEISIG, *Am. Soc.* **50**, 143). Neben anderen Produkten bei längerem Behandeln von N-[4-Brom-phenyl]-hydroxylamin (Syst. Nr. 1932) mit bei 0° gesättigter wäßriger Salzsäure (BAMBERGER, *A.* **424**, 307; **441**, 315). — F: 70—71° (H.), 69,5° (B.). — Überführung in 6-Chlor-4-brom-2-jod-anilin (S. 363): H.; BRADFIELD, ORTON, ROBERTS, *Soc.* **1928**, 783.

I. NH_2; ·Br; Cl   II. NH_2; ·Cl; Br   III. NH_2; Cl·; ·Br; Cl   IV. Cl·⟨Br, Cl⟩·N:⟨Br, Cl⟩:O

2-Chlor-4-brom-acetanilid $C_8H_7ONClBr = C_6H_3ClBr \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 652; E I 324). *B.* Beim Behandeln von 4-Brom-acetanilid mit p-Toluolsulfonsäure-chloramid und Salzsäure (OWEN, *Soc.* **123**, 3394). — E: 151,4°. Thermische Analyse der binären Systeme mit 2.4-Dichlor-acetanilid, 2.4-Dibrom-acetanilid und 4-Chlor-2-brom-acetanilid: O.

2-Chlor-4-brom-carbanilsäure-butylester $C_{11}H_{13}O_2NClBr = C_6H_3ClBr \cdot NH \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Chlor-4-brom-anilin und Chlorameisensäure-butylester in Äther bei Gegenwart von Pyridin (CHATTAWAY, SAERENS, *Soc.* **117**, 710). — Prismen. F: 52°. Leicht löslich in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln.

4.6-Dichlor-2-brom-anilin $C_6H_4NCl_2Br$, Formel III (H 653; E I 326). *B.* Durch Bromierung von 2.4-Dichlor-acetanilid in Eisessig (EVANS, MABBOTT, TURNER, *Soc.* **1927**, 1165).

6-Chlor-2-brom-benzochinon-(1.4)-[4.6-dichlor-2-brom-anil]-(1) $C_{12}H_4ONCl_3Br_2$, Formel IV. *B.* Durch Oxydation von 6.4′.6′-Trichlor-2.2′-dibrom-4-oxy-diphenylamin mit Chromtrioxyd in siedendem Eisessig (BRADFIELD, COOPER, ORTON, *Soc.* **1927**, 2863). — Schwarze Prismen (aus Chloroform). F: 170°. — Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser 4.6-Dichlor-2-brom-anilin.

5-Chlor-2-brom-benzochinon-(1.4)-[4.6-dichlor-2-brom-anil]-(4) $C_{12}H_4ONCl_3Br_2$, Formel V. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BRADFIELD, COOPER, ORTON, *Soc.* **1927**, 2864). — Rote Nadeln. F: 133°. — Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser 4.6-Dichlor-2-brom-anilin und 5-Chlor-2-brom-benzochinon-(1.4).

V. Cl·⟨Br, Cl⟩·N:⟨Br, Cl⟩:O   VI. Cl·⟨Br, Cl⟩·N:⟨Br, Br, Cl, Br⟩:O   VII. NH_2; Cl·; ·Cl; Br   VIII. NH_2; ·Br; Br

6-Chlor-2.3.5-tribrom-benzochinon-(1.4)-[4.6-dichlor-2-brom-anil]-(1) $C_{12}H_2ONCl_3Br_4$, Formel VI. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (BRADFIELD, COOPER, ORTON, *Soc.* **1927**, 2864). — Indigoblaue Nadeln (aus Essigsäure). F: 136°. — Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser 4.6-Dichlor-2-brom-anilin und 6-Chlor-2.3.5-tribrom-benzochinon-(1.4).

2.6-Dichlor-4-brom-anilin $C_6H_4NCl_2Br$, Formel VII auf S. 355 (H 654). *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei längerer Einw. von bei 0° gesättigter wäßriger Salzsäure auf N-[4-Brom-phenyl]-hydroxylamin (BAMBERGER, *A.* **424**, 307; **441**, 315). — F: 90°.

2.4-Dibrom-anilin $C_6H_5NBr_2$, Formel VIII auf S. 355 (H 655; E I 326). *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von N-[4-Brom-phenyl]-hydroxylamin mit bei 0° gesättigter wäßriger Bromwasserstoffsäure (BAMBERGER, *A.* **424**, 308; **441**, 316). Entsteht neben anderen Produkten beim Kochen von 4-Brom-1-azido-benzol (E II 5, 208) mit verd. Schwefelsäure (B., *A.* **424**, 262; **443**, 210). — F: 79,5—80,5° (OLIVIER, *R.* 48, 570). Thermische Analyse des binären Systems mit Pikrinsäure: HERTEL, *B.* **57**, 1559. — Geschwindigkeit der Bromierung in Wasser: FRANCIS, *Am. Soc.* **48**, 1633. Beim Kochen mit 4 Mol Acetanhydrid entsteht neben N.N-Diacetyl-2.4-dibrom-anilin (H 657) in der Hauptsache 2.4-Dibrom-acetanilid (RAIFORD, TAFT, LANKELMA, *Am. Soc.* **46**, 2052). Beim Erhitzen einer Mischung von 2.4-Dibrom-anilin und Dibrommalonsäure-bis-äthylamid (E II 4, 606) mit Salzsäure im Rohr auf 120° erhält man 2.4.6-Tribrom-anilin (BACKES, WEST, WHITELEY, *Soc.* **119**, 361). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_6H_5NBr_2 + C_6H_3O_6N_3$ (E I 326). Dunkelorange. F: 86,5° (HERTEL, *A.* **451**, 193). — Verbindung mit 2.6-Dinitro-phenol $C_6H_5NBr_2 + C_6H_4O_5N_2$. Rot. F: 58° (H., *A.* **451**, 188). — Pikrat $C_6H_5NBr_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelb. F: 124° (H., *B.* **57**, 1559; *A.* **451**, 193).

2.4.2′.4′-Tetrabrom-diphenylamin $C_{12}H_7NBr_4 = (C_6H_3Br_2)_2NH$ (H 656). *B.* Aus Diphenylamin und 4 Mol Brom in siedendem Eisessig (ELSON, GIBSON, JOHNSON, *Soc.* **1929**, 1085). Bei kurzer Einw. von Brom in Chloroform auf Diphenylamin oder auf N-Nitroso-diphenylamin unter Belichtung (RYAN, O'RIORDAN, *Pr. irish Acad.* [B] **34** [1917/19], 221). — Krystalle (aus Chloroform oder Benzol). F: 187,5° (R., O'R.), 186° (E., G., J.), 185° (WIELAND, OFFENBÄCHER, *B.* **47** [1914], 2115). — Gibt mit Brom in Chloroform am Sonnenlicht 2.4.6.2′.4′.6′-Hexabrom-diphenylamin (S. 358) (R., O'R.).

2-Brom-benzochinon-(1.4)-[2.4-dibrom-anil]-(1) $C_{12}H_6ONBr_3$, Formel IX (H 656). Zur Konstitution des Ausgangsmaterials vgl. BRADFIELD, COOPER, ORTON, *Soc.* **1927**, 2854.

IX. Br·⟨Br-Phenylen⟩·N:⟨Br-Chinon⟩:O   X. Br⟨Br-Phenylen⟩·N:⟨Br Br, Br⟩:O

2.3.5-Tribrom-benzochinon-(1.4)-[2.4-dibrom-anil]-(1) $C_{12}H_4ONBr_5$, Formel X (H 656). Zur Konstitution des Ausgangsmaterials vgl. BRADFIELD, COOPER, ORTON, *Soc.* **1927**, 2854.

2.4-Dibrom-acetanilid $C_8H_7ONBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 657; E I 326). *B.* Beim Kochen von 2.4-Dibrom-anilin mit 4 Mol Acetanhydrid (RAIFORD, TAFT, LANKELMA, *Am. Soc.* **46**, 2052). Beim Erwärmen von 4-Brom-acetanilid mit Brom in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat (vgl. E I 326) auf 70° (OWEN, *Soc.* **123**, 3394). — E: 144,7° (O.). Erstarrungskurve des binären Systems mit 2-Chlor-4-brom-acetanilid: O. — Liefert mit rauchender Salpetersäure bei Raumtemperatur 4.6-Dibrom-2-nitro-acetanilid (S. 403), mit Salpeterschwefelsäure 4.6-Dibrom-3-nitro-acetanilid (S. 404) (GRIFFITH, *Soc.* **125**, 941).

Benzoesäure-[2.4-dibrom-anilid] $C_{13}H_9ONBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 657). F: 139,5° (WITTIG, KLEINER, CONRAD, *A.* **469**, 11).

Malonsäure-amid-[2.4-dibrom-anilid], N-[2.4-Dibrom-phenyl]-malonamid $C_9H_8O_2N_2Br_2 = C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (E I 327). *B.* Durch Reduktion von Dibrommalonsäure-amid-[2.4-dibrom-anilid] mit Kaliumjodid in Eisessig bei Raumtemperatur oder besser oberhalb 60° (BACKES, WEST, WHITELEY, *Soc.* **119**, 360, 373). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 194° (Zers.) (vgl. die abweichende Angabe in E I).

Malonsäure-bis-[2.4-dibrom-anilid], 2.4.2′.4′-Tetrabrom-malonanilid $C_{15}H_{10}O_2N_2Br_4 = (C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot CO)_2CH_2$ (E I 327). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BACKES, WEST, WHITELEY, *Soc.* **119**, 360, 374). — F: 231°.

Dibrommalonsäure-amid-[2.4-dibrom-anilid] $C_9H_6O_2N_2Br_4 = C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CBr_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei Einw. von überschüssigem Brom auf Dibrommalonsäure-amid-[4-brom-anilid] in heißem Eisessig und mehrtägigem Aufbewahren des Gemisches bei Raumtemperatur (BACKES, WEST, WHITELEY, *Soc.* **119**, 373). — Prismen (aus Alkohol). F: 174°. — Gibt bei der Reduktion mit Kaliumjodid in Eisessig Malonsäure-amid-[2.4-dibrom-anilid] (s. o.).

Dibrommalonsäure-bis-[2.4-dibrom-anilid] $C_{15}H_8O_2N_2Br_6 = (C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot CO)_2CBr_2$ (H 657). *B.* Bei Einw. von überschüssigem Brom auf Brommalonsäure-bis-[4-brom-anilid] in heißem Eisessig und 6-stdg. Aufbewahren des Gemisches bei Raumtemperatur (BACKES, WEST, WHITELEY, *Soc.* **119**, 363, 374). — Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 146°. — Gibt bei der Reduktion mit Kaliumjodid in Eisessig Malonsäure-bis-[2.4-dibrom-anilid] (s. o.). Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 120° 2.4.6-Tribrom-anilin.

2.4-Dibrom-carbanilsäure-butylester $C_{11}H_{13}O_2NBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dibrom-anilin und Chlorameisensäure-butylester in Äther bei Gegenwart von Pyridin (CHATTAWAY, SAERENS, *Soc.* **117**, 710). — Prismen. F: 61,5°. Leicht löslich in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln.

2.4-Dibrom-thiocarbanilsäure-O-äthylester $C_9H_9ONBr_2S = C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 2.4-Dibrom-phenylsenföl (s. u.) mit Alkohol (CHATTAWAY, HARDY, WATTS, *Soc.* **125**, 1555). — Krystalle (aus Alkohol). F: 62°.

2.4-Dibrom-thiocarbanilsäure-O-propylester $C_{10}H_{11}ONBr_2S = C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (CHATTAWAY, HARDY, WATTS, *Soc.* **125**, 1555). — Krystalle (aus Chloroform). F: 68°.

[2.4-Dibrom-phenyl]-thioharnstoff $C_7H_6N_2Br_2S = C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf eine heiße alkoholische Lösung von 2.4-Dibrom-phenylsenföl (s. u.) (CHATTAWAY, HARDY, WATTS, *Soc.* **125**, 1555). — Tafeln (aus Alkohol). F: 170°. Leicht löslich in Alkohol.

N-Phenyl-N'-[2.4-dibrom-phenyl]-thioharnstoff $C_{13}H_{10}N_2Br_2S = C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 2.4-Dibrom-anilin mit Phenylsenföl (CHATTAWAY, HARDY, WATTS, *Soc.* **125**, 1555). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165°.

2.4-Dibrom-phenylisothiocyanat, 2.4-Dibrom-phenylsenföl $C_7H_3NBr_2S = C_6H_3Br_2 \cdot N:CS$. *B.* Beim Erhitzen von N-Phenyl-N'-[2.4-dibrom-phenyl]-thioharnstoff (s. o.) mit 60%iger Schwefelsäure, neben Phenylsenföl (CHATTAWAY, HARDY, WATTS, *Soc.* **125**, 1554). — Blaßgelbe Krystalle (aus Chloroform). F: 59,5°. Leicht löslich in warmem Chloroform.

2.5-Dibrom-anilin $C_6H_5NBr_2$, Formel I (H 659). *B.* Bei der Reduktion von 2.5.2'.5'-Tetrabrom-azobenzol mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure (RAIFORD, BREN, *Am. Soc.* **51**, 2539).

[2.5-Dibrom-phenyl]-thioharnstoff $C_7H_6N_2Br_2S = C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von warmem alkoholischem Ammoniak auf 2.5-Dibrom-phenylsenföl (s. u.) (DYSON, GEORGE, HUNTER, *Soc.* **1927**, 443). — Nadeln. F: 130°.

N.N'-Bis-[2.5-dibrom-phenyl]-thioharnstoff $C_{13}H_8N_2Br_4S = (C_6H_3Br_2 \cdot NH)_2CS$. *B.* Durch Umsetzen von 2.5-Dibrom-phenylsenföl (s. u.) mit 2.5-Dibrom-anilin in Alkohol (DYSON, GEORGE, HUNTER, *Soc.* **1927**, 443). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 154°.

2.5-Dibrom-phenylisothiocyanat, 2.5-Dibrom-phenylsenföl $C_7H_3NBr_2S = C_6H_3Br_2 \cdot N:CS$. *B.* Aus 2.5-Dibrom-anilin in Chloroform und Thiophosgen in Wasser bei 15° (DYSON, GEORGE, HUNTER, *Soc.* **1927**, 443). — Nadeln. F: 17—18°. Kp: 240°.

2.6-Dibrom-anilin $C_6H_5NBr_2$, Formel II (H 659; E I 329). *B.* Beim Erwärmen von 2.6-Dibrom-benzamid mit Natriumhypobromit-Lösung auf dem Wasserbad (BUNING, *R.* **40**, 344, 345). Bei der Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure auf 2.6-Dibrom-benzhydrazid in Eisessig in der Kälte (B., *R.* **40**, 347). — *Darst.* Beim Einleiten von Wasserdampf in ein auf 175—180° erhitztes Gemisch aus 2.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(4)-amid (E I 14, 723) und 70%iger Schwefelsäure (vgl. E I 329) (SEIKEL, *Org. Synth.* **24** [1944], 49). — F: 87—88° (S.). — Geschwindigkeit der Bromierung in Wasser: FRANCIS, *Am. Soc.* **48**, 1633. Setzt sich nicht mit Thiophosgen in Wasser um (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1703). — Pikrat. Existiert in einer stabilen, gelben Form (F: 123—124°) und in einer instabilen, roten Form (F: 95°) (HERTEL, *B.* **57**, 1561).

I. NH_2, Br, Br   II. NH_2, Br, Br   III. $NH \cdot CO \cdot CH_3$, Br, Br   IV. NH_2, Br, Br

N-[4-Nitro-benzyliden]-2.6-dibrom-anilin, 4-Nitro-benzaldehyd-[2.6-dibrom-anil] $C_{13}H_8O_2N_2Br_2 = C_6H_3Br_2 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-benzaldehyd mit 1 Mol 2.6-Dibrom-anilin bei Gegenwart von wasserfreiem Zinkchlorid im Rohr auf 115° (KING, LOWY, *Am. Soc.* **46**, 759). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol + Toluol). F: 137°.

3.4-Dibrom-acetanilid $C_8H_7ONBr_2$, Formel III (H 660). *B.* Beim Behandeln von 3-Brom-4-acetoxymercuri-acetanilid (Syst. Nr. 2355) mit Brom in Eisessig (VECCHIOTTI, *G.* **58**, 188). — Nadeln (aus Alkohol). F: 158° (vgl. die abweichende Angabe im Hauptwerk).

3.5-Dibrom-anilin $C_6H_5NBr_2$, Formel IV (H 660; E I 329). — $C_6H_5NBr_2 + SO_2$. *B.* Aus den wasserfreien Komponenten bei 0° (KORCZYNSKI, GLEBOCKA, *G.* **50** I, 381). Kanariengelb.

N-[2.4-Dinitro-benzyliden]-3.5-dibrom-anilin, 2.4-Dinitro-benzaldehyd-[3.5-dibrom-anil] $C_{13}H_7O_4N_3Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot N:CH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-benzaldehyd und 3.5-Dibrom-anilin in heißem Alkohol bei Gegenwart von Essigsäure (BENNETT, PRATT, *Soc.* **1929**, 1466). — Kupferrote Tafeln (aus Butylalkohol). F: 181°.

6-Chlor-2-brom-benzochinon-(1.4)-[6-chlor-2.4-dibrom-anil]-(1) $C_{12}H_4ONCl_2Br_3$, Formel V. *B.* Durch Oxydation von 6.6'-Dichlor-2.2'.4'-tribrom-4-oxy-diphenylamin (Syst. Nr. 1852) mit Chromtrioxyd in siedendem Eisessig (BRADFIELD, COOPER, ORTON, *Soc.* **1927**, 2862). — Tiefrote Prismen (aus Eisessig). F: 150°. — Gibt beim Lösen in konz. Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser 6-Chlor-2.4-dibrom-anilin.

4-Chlor-2.6-dibrom-anilin $C_6H_4NClBr_2$, Formel VI (H 661). *B.* Aus 4-Chlor-anilin und Brom in Wasser oder Eisessig (vgl. H 661) (GILBERT, *Am. Soc.* **48**, 2242). Neben anderen Produkten beim Behandeln von N-[4-Chlor-phenyl]-hydroxylamin (Syst. Nr. 1932) mit bei 0° gesättigter wäßriger Bromwasserstoffsäure (BAMBERGER, *A.* **424**, 306; **441**, 313). — Krystalle (aus Alkohol, Eisessig oder Ligroin). F: 92,9° (G.), 95° (B.).

V. Br·C6H2(Br)(Cl)·N:C6H2(Br)(Cl):O VI. C6H2Br2(NH2)Cl VII. C6HBr3(NH2) VIII. C6H2Br3(NH2)

2.3.5-Tribrom-anilin $C_6H_4NBr_3$, Formel VII (H 662). *B.* Bei der Reduktion von diazotiertem 2.3.5-Tribrom-4-amino-acetanilid und folgenden Verseifung (NICOLET, RAY, *Am. Soc.* **49**, 1806).

2.4.6-Tribrom-anilin $C_6H_4NBr_3$, Formel VIII (H 663; E I 329). *B.* Bei der Einw. von Bromdampf oder Bromwasser auf eine wäßr. Suspension von Sulfanilsäure (vgl. E I 330) (DATTA, BHOUMIK, *Am. Soc.* **43**, 310). Beim Erwärmen von 2.4.6-Tribrom-benzamid mit Natriumhypobromit-Lösung auf dem Wasserbad (BUNING, *R.* **40**, 344). Bei der Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure auf 2.4.6-Tribrom-benzhydrazid (E II **9**, 238) in Eisessig in der Kälte (B., *R.* **40**, 347). Aus Arsanilsäure (vgl. E I 330) bei der Einw. von Bromwasserstoffsäure und Wasserstoffperoxyd (LEULIER, DREYFUSS, *C. r.* **188**, 1418). — Kryoskopisches Verhalten in Phenol: RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* **1928**, 1776. Gibt mit Pikrinsäure eine rote bis orangerote Schmelze (HERTEL, *B.* **57**, 1561). — Beim Einleiten von Stickoxyden (vgl. a. H 663) in die salzsaure Lösung bei 0° und Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbad erhält man 2.4.6-Tribrom-3.5-dinitro-phenol (VARMA, KRISHNAMURTHY, *J. indian chem. Soc.* **3**, 325; *C.* **1927** I, 1433). Liefert beim Kochen mit 4 Mol Acetanhydrid in der Hauptsache N.N-Diacetyl-2.4.6-tribrom-anilin (S. 359) (RAIFORD, TAFT, LANKELMA, *Am. Soc.* **46**, 2052). Setzt sich nicht mit Thiophosgen in Wasser um (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1703). Verhalten beim Kochen mit Anilin ohne Lösungsmittel und in Tetrachlorkohlenstoff: BROWN, CUMMING, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 357 T; *C.* **1927** I, 757.

2.4.6.2'.4'.6'-Hexabrom-diphenylamin $C_{12}H_5NBr_6 = (C_6H_2Br_3)_2NH$ (H 665). Zur Bildung durch Einw. von Brom auf Diphenylamin in siedendem Eisessig vgl. ELSON, GIBSON, JOHNSON, *Soc.* **1929**, 1085. — Tafeln (aus Chloroform). F: 223° (RYAN, O'RIORDAN, *Pr. irish Acad.* [B] **34** [1917/19], 220), 221—222° (E., G., J.). Löslich in Benzol und Chloroform, schwer löslich in Alkohol (R., O'R.).

N-[4-Nitro-benzyliden]-2.4.6-tribrom-anilin, 4-Nitro-benzaldehyd-[2.4.6-tribrom-anil] $C_{13}H_7O_2N_2Br_3 = C_6H_2Br_3\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Erhitzen von 2.4.6-Tribrom-anilin mit 4-Nitro-benzaldehyd bei Gegenwart von wasserfreiem Zinkchlorid im Rohr auf 140° (KING, LOWY, *Am. Soc.* **46**, 759). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol + Toluol). F: 142,5°. — Wird durch Salzsäure in die Komponenten gespalten.

N-[2.4-Dinitro-benzyliden]-2.4.6-tribrom-anilin, 2.4-Dinitro-benzaldehyd-[2.4.6-tribrom-anil] $C_{13}H_6O_4N_3Br_3 = C_6H_2Br_3\cdot N:CH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4-Dinitro-benzaldehyd mit 2.4.6-Tribrom-anilin in Eisessig (LOWY, DOWNEY, *Am. Soc.* **43**, 347). — Orangefarbene, lichtempfindliche Nadeln (aus Alkohol, Aceton oder Toluol). F: 185°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol, Eisessig und Aceton, unlöslich in Wasser. — Wird durch Salzsäure in die Komponenten gespalten.

2.6-Dibrom-benzochinon-(1.4)-[2.4.6-tribrom-anil]-(1) $C_{12}H_4ONBr_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von 2.6.2'.4'.6'-Pentabrom-4-oxy-diphenylamin (Syst. Nr. 1852) mit Chromtrioxyd in siedendem Eisessig (BRADFIELD, COOPER, ORTON, *Soc.* **1927**, 2861). — F: 184—185°. — Gibt bei der Spaltung mit verd. Schwefelsäure 2.4.6-Tribrom-anilin und 2.6-Dibrom-benzochinon-(1.4).

Br·C6H2Br2·N:C6H2Br2:O

2.3.5.6-Tetrabrom-benzochinon-(1.4)-mono-[2.4.6-tribrom-anil] $C_{12}H_2ONBr_7 = C_6H_2Br_3 \cdot N{:}C_6Br_4{:}O$ (H 665). *B.* Durch Einw. von Brom auf 2.6.2′.4′.6′-Pentabrom-4-oxy-diphenylamin (Syst. Nr. 1852) in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat (BRADFIELD, COOPER, ORTON, *Soc.* **1927**, 2861).

2.4.6-Tribrom-acetanilid $C_8H_6ONBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 665; E I 330). *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-anilin beim Behandeln mit Acetylschwefelsäure unterhalb 0° (VAN PESKI, *R.* **40**, 116) oder mit Keten in Äther (VAN ALPHEN, *R.* **48**, 860). — F: 232° (VAN A.), 238—240° (VAN P.).

N.N-Diacetyl-2.4.6-tribrom-anilin, N-[2.4.6-Tribrom-phenyl]-diacetamid $C_{10}H_8O_2NBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$ (H 666). *B.* Durch Kochen von 2.4.6-Tribrom-anilin mit 4 Mol Acetanhydrid (RAIFORD, TAFT, LANKELMA, *Am. Soc.* **46**, 2052).

Buttersäure-[2.4.6-tribrom-anilid] $C_{10}H_{10}ONBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ (E I 330). *B.* Aus Butyrylschwefelsäure und 2.4.6-Tribrom-anilin unterhalb 0° (VAN PESKI, *R.* **40**, 745). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 167,8° (korr.) (vgl. die abweichende Angabe in E I).

γ.η.λ.ο-Tetramethyl-margarinsäure-[2.4.6-tribrom-anilid] $C_{27}H_{44}ONBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot [CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2]_3 \cdot CH(CH_3)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 62—63° (KUHN, SUGINOMÉ, *Helv.* **12**, 919).

δ.ϑ.μ.π-Tetramethyl-stearinsäure-[2.4.6-tribrom-anilid] $C_{28}H_{46}ONBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot [CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2]_3 \cdot CH(CH_3)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 63,5—64,5° (KUHN, SUGINOMÉ, *Helv.* **12**, 919).

cis-α-Brom-zimtsäure-[2.4.6-tribrom-anilid] $C_{15}H_9ONBr_4 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CBr{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von cis-α-Brom-zimtsäure (E II **9**, 399) mit Phosphorpentachlorid in Äther und Behandeln des entstandenen Chlorids mit 2.4.6-Tribrom-anilin in siedendem Benzol, neben geringen Mengen N.N-Bis-[α-brom-cinnamoyl]-2.4.6-tribrom-anilin (s. u.) (REICH, COUCHET, *Helv.* **3**, 241). — Krystalle (aus Benzol). F: 193°. — Übergang in trans-α-Brom-zimtsäure-[2.4.6-tribrom-anilid] s. u.

trans-α-Brom-zimtsäure-[2.4.6-tribrom-anilid] $C_{15}H_9ONBr_4 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CBr{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von trans-α-Brom-zimtsäure (E II **9**, 398) mit Phosphorpentachlorid in Äther und Behandeln des entstandenen Chlorids mit 2.4.6-Tribrom-anilin in siedendem Toluol (REICH, COUCHET, *Helv.* **3**, 241). Aus cis-α-Brom-zimtsäure-[2.4.6-tribrom-anilid] (s. o.) bei mehrtägigem Aufbewahren in Benzol am Tageslicht oder beim Behandeln mit wenig Brom in Chloroform bei Raumtemperatur (R., C., *Helv.* **3**, 242). — Krystalle (aus Alkohol). F: 150°.

N.N-Bis-[α-brom-cinnamoyl]-2.4.6-tribrom-anilin $C_{24}H_{14}O_2NBr_5 = C_6H_2Br_3 \cdot N(CO \cdot CBr{:}CH \cdot C_6H_5)_2$. *B.* s. o. bei cis-α-Brom-zimtsäure-[2.4.6-tribrom-anilid]. — F: 150° (REICH, COUCHET, *Helv.* **3**, 241).

Diphenylessigsäure-[2.4.6-tribrom-anilid] $C_{20}H_{14}ONBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-anilin und überschüssigem Diphenylketen in Äther + Petroläther (VAN ALPHEN, *R.* **43**, 858). — Nadeln. Schmilzt unscharf bei 226—227° (korr.) (VAN A., Priv.-Mitt.). Unlöslich in Wasser und Ligroin, löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, Pyridin, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff.

Dibrommalonsäure-bis-[2.4.6-tribrom-anilid] $C_{15}H_6O_2N_2Br_8 = (C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot CO)_2CBr_2$. *B.* Aus Malonsäure-bis-[2.4.6-tribrom-anilid] (E I 330) bei gelindem Kochen mit überschüssigem Brom in Chloroform (BACKES, WEST, WHITELEY, *Soc.* **119**, 375). — Prismen (aus Kohlenstofftetrachlorid). F: 174°. — Liefert bei Einw. von Kaliumjodid in Eisessig Malonsäure-bis-[2.4.6-tribrom-anilid] (B., W., WH., *Soc.* **119**, 360).

Perhydro-norbixin-bis-[2.4.6-tribrom-anilid] $C_{36}H_{50}O_2N_2Br_6 = [C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2{-}]_2$ s. H **30**, 115.

2.3.4.6-Tetrabrom-anilin $C_6H_3NBr_4$, s. nebenstehende Formel (H 668; E I 331). *B.* Durch Behandeln von 2.3.5-Tribrom-4-amino-benzaldehyd (Syst. Nr. 1873) in Eisessig-Lösung mit Bromwasser (VAN DE BUNT, *R.* **48**, 139). — F: 116—118° (VECCHIOTTI, *G.* **58**, 190). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Pyridin bei 16—18°: TRONOW, *Ж.* **58**, 1288; *C.* **1927** II, 1145.

2.3.4.6-Tetrabrom-acetanilid $C_8H_5ONBr_4 = C_6HBr_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 668). *B.* Beim Behandeln von 3-Brom-2.4.6-tris-acetoxymercuri-acetanilid mit Brom in Eisessig (VECCHIOTTI, *G.* **58**, 190). — Nadeln (aus Alkohol). F: 128°[1]).

Pentabromacetanilid $C_8H_4ONBr_5 = C_6Br_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Pentaacetoxymercuri-acetanilid mit Brom-Kaliumbromid-Lösung (BERNARDI, *G.* **56**, 344). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 284—285° (Schwärzung). Unlöslich in Wasser, löslich in kaltem Äther, Benzol und Chloroform und in heißem Aceton.

[1]) Vielleicht Druckfehler; der H 668 zitierte Schmelzpunkt ist 228—229°.

d) Jod-Derivate.

2-Jod-anilin, o-Jod-anilin $C_6H_6NI = C_6H_4I\cdot NH_2$ (H 669; E I 331). *B.* Aus 2-Jod-1-nitro-benzol beim Erwärmen mit Eisenspänen und Essigsäure auf dem Wasserbad (HODGSON, MOORE, *Soc.* **127**, 2263) oder, neben 2-Chlor-anilin, bei Einw. von Zinn und Salzsäure (H., M.). Beim Kochen von 2-Jod-1-nitro-benzol mit Natriumpropylat-Lösung in Benzol, neben anderen Produkten (SUTER, DAINS, *Am. Soc.* **50**, 2738). Bei der Reduktion von 2-Jod-1-nitro-benzol mit Eisen(II)-sulfat und Ammoniak (H 669) ist die Ausbeute gering (H., M.). — Beim Eintragen der alkoh. Lösung in eine salzsaure Zinn(II)-chlorid-Lösung bei 86,5° wird das Jod teilweise abgespalten (BURTON, KENNER, *Soc.* **121**, 677). Geschwindigkeit der Abspaltung von Jod beim Kochen mit 10%iger Salzsäure in Gegenwart von Zinn(II)-chlorid: NICOLET, RAY, *Am. Soc.* **49**, 1804; in Gegenwart von Zinn(II)-chlorid und Eisessig: N., SANDIN, *Am. Soc.* **49**, 1810. Geschwindigkeit der Diazotierung in salzsaurer Lösung: BÖESEKEN, BRANDSMA, SCHOUTISSEN, *Versl. Akad. Amsterdam* **28**, 946; *C.* **1920** III, 617. Gibt mit 1 Mol Quecksilber(II)-acetat in schwach essigsaurer, wäßrig-alkoholischer Lösung 2-Jod-4-acetoxymercuri-anilin (Syst. Nr. 2355) (VECCHIOTTI, MICHETTI, *G.* **56**, 486). Liefert beim Diazotieren und folgenden Behandeln mit verd. Dinatriumarsenit-Lösung bei ca. 5° o-Phenylendiarsonsäure (Syst. Nr. 2322), bei Zimmertemperatur außerdem etwas 2-Jod-phenylarsonsäure (Syst. Nr. 2322) (BARBER, *Soc.* **1929**, 2335). Geschwindigkeit der Reaktion mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und mit 2-Chlor-1.3.5-trinitro-benzol in Alkohol bei 7° bzw. 81,8°: LINKE, *B.* **56**, 851. Liefert beim Kochen mit 4 Mol Acetanhydrid in der Hauptsache N.N-Diacetyl-2-jod-anilin neben wenig 2-Jod-acetanilid (RAIFORD, TAFT, LANKELMA, *Am. Soc.* **46**, 2052).

Hydrochlorid $C_6H_6NI + HCl + H_2O$ (H 669). Monoklin prismatisch. F: 153—154°; D^{17}: 2,044 (RIES, *Z. Kr.* **58**, 353). — Hydrobromid $C_6H_6NI + HBr$. Monoklin prismatische Krystalle (durch Abkühlung warmer wäßriger Lösungen). $D^{16,5}$: 2,323 (R.). — $C_6H_6NI + HBr + xH_2O$. Monoklin prismatisch. $D^{16,5}$: 2,221 (R.). Geht bei 72° in eine wasserfreie Modifikation über, bei 152° tritt Zersetzung ein. — Hydrojodid $C_6H_6NI + HI + H_2O$. Monoklin prismatische Krystalle (aus Alkohol). $D^{16,5}$: 2,343 (R.). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_6H_6NI + C_6H_3O_6N_3$. Orangefarben. F: 123° (HERTEL, *A.* **451**, 198). — Verbindung mit 2.6-Dinitro-phenol $C_6H_6NI + C_6H_4O_5N_2$. Orangerot. F: 34° (H., *A.* **451**, 198). — Pikrat $C_6H_6NI + C_6H_3O_7N_3$. Die gelbe Form geht bei 96° in eine orangerote Form über, die bei 112° schmilzt (H., *A.* **451**, 205).

N.N-Diacetyl-2-jod-anilin, N-[2-Jod-phenyl]-diacetamid $C_{10}H_{10}O_2NI = C_6H_4I\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei 1-stdg. Kochen von 2-Jod-anilin mit 4 Mol Acetanhydrid (RAIFORD, TAFT, LANKELMA, *Am. Soc.* **46**, 2052). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 64—65°.

[d-Camphersäure]-α-[2-jod-anilid], N-[2-Jod-phenyl]-α-campheramidsäure $C_{16}H_{20}O_3NI =$ $C_6H_4I\cdot NH\cdot CO\cdot HC\cdot C(CH_3)_2$ / H_2C——CH_2 $>C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Jod-anilin mit Camphersäureanhydrid (Syst. Nr. 2476) auf 115° (SINGH, AHUJA, LAL, *Soc.* **1928**, 2413). — F: 147—148°. $[\alpha]_D^{25}$: +12,7° (Methanol; c = 1), —20,2° (Aceton; c = 1,4), —17,5° (Methyläthylketon; c = 0,7). Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

[2-Jod-phenyl]-thioharnstoff $C_7H_7N_2IS = C_6H_4I\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von warmem alkoholischem Ammoniak auf 2-Jod-phenylsenföl (s. u.) (DYSON, GEORGE, HUNTER, *Soc.* **1927**, 443). — Tafeln (aus Alkohol). F: 157°.

N.N'-Bis-[2-jod-phenyl]-thioharnstoff $C_{13}H_{10}N_2I_2S = (C_6H_4I\cdot NH)_2CS$. *B.* Durch Umsetzen von 2-Jod-phenylsenföl (s. u.) mit 2-Jod-anilin in Alkohol (DYSON, GEORGE, HUNTER, *Soc.* **1927**, 443). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 164° (Zers.).

2-Jod-phenylisothiocyanat, 2-Jod-phenylsenföl $C_7H_4NIS = C_6H_4I\cdot N:CS$. *B.* Durch Verrühren einer wäßr. Suspension von Thiophosgen mit 2-Jod-anilin in Chloroform bei 15° (DYSON, GEORGE, HUNTER, *Soc.* **1927**, 443). — Stechend riechende Nadeln. F: 39°.

3-Jod-anilin, m-Jod-anilin $C_6H_6NI = C_6H_4I\cdot NH_2$ (H 670; E I 331). Beim Eintragen einer alkoh. Lösung in eine salzsaure Zinn(II)-chlorid-Lösung bei 86,5° wird Jod nur in Spuren abgespalten (BURTON, KENNER, *Soc.* **121**, 677). Geschwindigkeit der Diazotierung in salzsaurer Lösung: BÖESEKEN, BRANDSMA, SCHOUTISSEN, *Versl. Akad. Amsterdam* **28**, 947; *C.* **1920** III, 617. Einw. von Quecksilber(II)-acetat unter verschiedenen Bedingungen: VECCHIOTTI, *G.* **57**, 490, 496; SPERANZINI, *G.* **59**, 367, 368. Geschwindigkeit der Reaktion mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und mit 2-Chlor-1.3.5-trinitro-benzol in Alkohol bei 7° bzw. 81,8°: LINKE, *B.* **56**, 851.

N.N-Dimethyl-3-jod-anilin, 3-Jod-dimethylanilin $C_8H_{10}NI = C_6H_4I\cdot N(CH_3)_2$ (H 670). *B.* Beim Erhitzen von 3-Jod-anilin mit Dimethylsulfat und Methanol im Rohr auf 175° (vgl. H 670) (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1927**, 1144). — Zähe Flüssigkeit. Kp_{190}: 215—216°. Leicht löslich in konz. Säuren. — Zersetzt sich bei der Destillation unter Atmosphärendruck. Gibt mit Natriumnitrit in verd. Salzsäure bei 0° 3-Jod-4-nitroso-dimethylanilin.

[d-Camphersäure]-α-[3-jod-anilid], N-[3-Jod-phenyl]-α-campheramidsäure $C_{16}H_{20}O_3NI$ = $C_6H_4I\cdot NH\cdot CO\cdot HC\cdot C(CH_3)_2\cdot C(CH_3)\cdot CO_2H$ (Ring: H_2C—CH_2). *B.* Beim Erhitzen von 3-Jod-anilin mit Camphersäureanhydrid (Syst. Nr. 2476) auf 145—150°, neben [d-Camphersäure]-[3-jod-phenylimid] (Syst. Nr. 3202) (SINGH, AHUJA, LAL, *Soc.* **1928**, 2414). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol). F: 226—227°. $[\alpha]_D^{33}$ (c = 1,1—1,2): +41,7° (Methanol), +35,6° (Alkohol), +29,6° (Aceton), +31,6° (Methyläthylketon). Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

[3-Jod-phenyl]-thioharnstoff $C_7H_7N_2IS$ = $C_6H_4I\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von warmem alkoholischem Ammoniak auf 3-Jod-phenylsenföl (s. u.) (DYSON, GEORGE, HUNTER, *Soc.* **1927**, 444). — Nadeln. F: 160° (Zers.).

3-Jod-phenylisothiocyanat, 3-Jod-phenylsenföl C_7H_4NIS = $C_6H_4I\cdot N:CS$. *B.* Durch Verrühren einer wäßr. Suspension von Thiophosgen mit 3-Jod-anilin in Chloroform bei 15° (DYSON, GEORGE, HUNTER, *Soc.* **1927**, 444). — Nadeln. F: 46°.

d-Weinsäure-bis-[3-jod-anilid] $C_{16}H_{14}O_4N_2I_2$ = $[C_6H_4I\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)-]_2$. $[M]_D^{20}$: +888° (Pyridin) (FRANKLAND, TWISS, *Soc.* **97** [1910], 156).

4-Jod-anilin, p-Jod-anilin C_6H_6NI = $C_6H_4I\cdot NH_2$ (H 670; E I 331). *B.* Beim Kochen von 4-Jod-1-nitro-benzol mit Natriumbutylat-Lösung und Benzol, neben 4.4'-Dijod-azoxybenzol (SUTER, DAINS, *Am. Soc.* **50**, 2735). Beim Behandeln von Anilin mit der berechneten Menge Natriumjodid und p-Toluolsulfonsäure-dichloramid in Eisessig (BRADFIELD, ORTON, ROBERTS, *Soc.* **1928**, 783). — Beim Eintragen der alkoh. Lösung in eine salzsaure Zinn(II)-chlorid-Lösung bei 86,5° wird Jod teilweise abgespalten (BURTON, KENNER, *Soc.* **121**, 677; vgl. dazu auch NICOLET, *Am. Soc.* **43**, 2083). 4-Jod-anilin gibt bei der Reduktion mit Hydrazinhydrat in Gegenwart von 1%igem palladiniertem Calciumcarbonat in alkoh. Kalilauge Anilin und Benzidin (BUSCH, SCHMIDT, *B.* **62**, 2617). Verhalten bei der Bromierung: FRANCIS, HILL, *Am. Soc.* **46**, 2500. Zur Geschwindigkeit der Bromierung vgl. F., H., JOHNSTON, *Am. Soc.* **47**, 2220, 2229; F., *Am. Soc.* **47**, 2595; **48**, 1634. Geschwindigkeit der Diazotierung in salzsaurer Lösung: BÖESEKEN, BRANDSMA, SCHOUTISSEN, *Versl. Akad. Amsterdam* **28**, 947; *C.* **1920** III, 617. Gibt mit 1 Mol Quecksilber(II)-acetat in schwach essigsaurer, wäßrig-alkoholischer Lösung 4-Jod-2-acetoxymercuri-anilin (Syst. Nr. 2355) (VECCHIOTTI, MICHETTI, *G.* **56**, 488). Geschwindigkeit der Reaktion mit 4-Chlor-1-nitro-benzol, mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und mit 2-Chlor-1.3.5-trinitro-benzol in Alkohol bei 7° bzw. 81,8°: LINKE, *B.* **56**, 851. 4-Jod-anilin gibt beim Kochen mit Chloralhydrat und Hydroxylamin in Wasser Oximinoessigsäure-[4-jod-anilid] (S. 362) (BORSCHE, WEUSSMANN, FRITZSCHE, *B.* **57**, 1771). — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-3-oxy-1-methyl-benzol $C_6H_6NI + 2\,C_7H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 152°; explodiert bei 466° (DATTA, MISRA, BARDHAN, *Am. Soc.* **45**, 2432). — Salz der Bis-[4-chlor-brenzcatechin]-borsäure (E II **6**, 787) $C_6H_6NI + HB(C_6H_3O_2Cl)_2$. Nadeln (BÖESEKEN, MIJS, *R.* **44**, 759).

N.N-Dimethyl-4-jod-anilin, 4-Jod-dimethylanilin $C_8N_{10}NI$ = $C_6H_4I\cdot N(CH_3)_2$ (H 671; E I 332). *B.* Beim Schütteln von Dimethylanilin mit Jod in Eisessig in Gegenwart von Jodsäure unter Kühlung (READE, SIM, *Soc.* **125**, 158). — F: 79,5° (AITKEN, R., *Soc.* **1926**, 1897). — Liefert beim Einleiten von Chlor in Chloroform oder Eisessig bei —12° das Hydrochlorid des 3-Chlor-4-dimethylamino-phenyljodidchlorids (S. 363) (SACHS, LEOPOLD, *M.* **43**, 51). Gibt beim Behandeln mit Silbernitrit oder Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure 4-Jod-2-nitro-dimethylanilin (S. 404) und 4-Nitro-dimethylanilin; bei Anwendung von Natriumnitrit wird Jod frei (AI., R.).

Trimethyl-[4-jod-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_9H_{14}ONI$ = $C_6H_4I\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ (vgl. H 671). Salze: READE, SIM, *Soc.* **125**, 158. — Chlorid $C_9H_{13}IN\cdot Cl$. *B.* Bei Behandlung des Salzes $C_9H_{13}IN\cdot Cl + ICl$ (s. u.) mit Aceton (R., S.). — $C_9H_{13}IN\cdot Cl + ICl$. *B.* Bei Behandlung des Salzes $C_9H_{13}IN\cdot Cl + ICl_3$ (s. u.) mit Malonsäurediäthylester bei 40° unter vermindertem Druck (R. S.). Goldgelbe Krystalle (aus Methanol). F: 184° (Zers.). — $C_9H_{13}IN\cdot Cl + ICl_3$. *B.* Man leitet Chlor in eine Lösung des Jodids in Eisessig, anfangs bei 60°, später bei 20° (R., S.). Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 187° (Zers.). Gibt beim Aufbewahren im Exsiccator Chlor ab. — Jodid $C_9H_{13}IN\cdot I$[1]. *B.* Aus dem Salz $C_9H_{13}IN\cdot Cl + ICl$ (s. o.) beim Behandeln mit Malonsäurediäthylester oberhalb 40° oder mit siedendem Eisessig und Behandeln des Reaktionsprodukts $2\,C_9H_{13}IN\cdot Cl + ICl + I_2$ mit Aceton (R., S.). Bei längerem Erwärmen von 4-Jod-dimethylanilin mit Methyljodid und Methanol (R., S.). Krystalle (aus Methanol). F: 190,5°. Leicht löslich in heißem Methanol und heißem Alkohol, schwer in Äther, Aceton und Wasser. — $C_9H_{13}IN\cdot I + I_2$. *B.* Beim Erhitzen des Jodids (s. o.) mit 1 Mol Jod in Alkohol (R., S.). Braune Blättchen (aus Alkohol). F: 189° (Zers.).

[1]) Scheint mit dem H 671 beschriebenen Salz der gleichen Formel nicht identisch zu sein.

N-[2.4-Dinitro-benzyliden]-4-jod-anilin, 2.4-Dinitro-benzaldehyd-[4-jod-anil] $C_{13}H_8O_4N_3I$ = $C_6H_4I\cdot N:CH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-benzaldehyd und 4-Jod-anilin in heißem Alkohol bei Gegenwart von Essigsäure (BENNETT, PRATT, *Soc.* **1929**, 1466). — Gelbe Nadeln (aus Isoamylalkohol). F: 163°.

5-Jod-vanillin-[4-jod-anil] $C_{14}H_{11}O_2NI_2$ = $C_6H_4I\cdot N:CH\cdot C_6H_2I(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Jod-vanillin und 4-Jod-anilin in Alkohol (HANN, *J. Washington Acad.* **14**, 79; *C.* **1924** I, 2110). — Gelbbraune Krystalle (aus Alkohol), die nach dem Zerreiben ein gelbgrünes Pulver ergeben. F: 98°.

4-Jod-acetanilid C_8H_8ONI = $C_6H_4I\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 671; E I 332). *B.* Beim Erhitzen von Acetanilid mit Natriumjodid und überschüssigem p-Toluolsulfonsäure-dichloramid in Eisessig (BRADFIELD, ORTON, ROBERTS, *Soc.* **1928**, 783). — Gibt beim Behandeln mit überschüssigem Brom in 70%iger Essigsäure bei 70° (B., O., R.) oder mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,48) und Salpetersäure (D: 1,4) auf dem Wasserbad (HEISIG, *Am. Soc.* **50**, 144) 2-Brom-4-jod-acetanilid (S. 363).

Thioessigsäure-[4-jod-anilid] C_8H_8NIS = $C_6H_4I\cdot NH\cdot CS\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Monothiomalonsäure-mono-[4-jod-anilid] (s. u.) (WORRALL, *Am. Soc.* **46**, 2837, 2838). — Nadeln (aus Alkohol). F: 149°.

Monothiomalonsäure-mono-[4-jod-anilid] $C_9H_8O_2NIS$ = $C_6H_4I\cdot NH\cdot CS\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Acetylmonothiomalonsäure-äthylester-[4-jod-anilid] (S. 363) mit kalter 10%iger Natronlauge (WORRALL, *Am. Soc.* **46**, 2836). — Gelbe Tafeln (aus Wasser). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 132—133°. — Liefert beim Erhitzen Thioessigsäure-[4-jod-anilid].

[d-Camphersäure]-α-[4-jod-anilid], N-[4-Jod-phenyl]-α-campheramidsäure $C_{16}H_{20}O_3NI$ =
$C_6H_4I\cdot NH\cdot CO\cdot HC\cdot C(CH_3)_2$
H_2C —— CH_2 $>C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Jod-anilin mit Camphersäureanhydrid auf 145—150°, neben [d-Camphersäure]-[4-jod-phenylimid] (Syst. Nr. 3202) (SINGH, AHUJA, LAL, *Soc.* **1928**, 2414). — Nadeln (aus Alkohol). F: 221°. $[\alpha]_D^{23}$ (c = 1,2): +44,2° (Methanol), +36,3° (Aceton), +41,8° (Methyläthylketon); $[\alpha]_D^{25}$: +42,2° (Alkohol; c = 0,8). Löslich in organischen Lösungsmitteln.

4-Jod-carbanilsäure-äthylester, [4-Jod-phenyl]-urethan $C_9H_{10}O_2NI$ = $C_6H_4I\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 673; E I 333). *B.* Beim Schütteln von 4-Jod-anilin in Äther mit Chlorameisensäure-äthylester (vgl. E I 333) und Alkalilauge (BASTERFIELD, WOODS, WRIGHT, *Am. Soc.* **48**, 2373). — Nadeln (aus Ligroin). F: 116°.

4-Jod-carbanilsäure-butylester $C_{11}H_{14}O_2NI$ = $C_6H_4I\cdot NH\cdot CO_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Jod-anilin und Chlorameisensäure-butylester in Äther bei Gegenwart von Pyridin (CHATTAWAY, SAERENS, *Soc.* **117**, 711). — Prismen. F: 72°. Leicht löslich in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln.

4-Jod-phenylharnstoff $C_7H_7ON_2I$ = $C_6H_4I\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 673; E I 333). Liefert beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure (10% SO_3-Gehalt) auf 55° und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Wasser auf dem Wasserbad 4-Ureido-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. Nr. 1923), geringe Mengen einer in Nadeln krystallisierenden Verbindung und Jod (SCOTT, *Soc.* **123**, 3201).

4-Jod-phenylthioharnstoff $C_7H_7N_2IS$ = $C_6H_4I\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von 4-Jod-phenylsenföl mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1706). — Tafeln. F: 184° (korr.).

N-Phenyl-N'-[4-jod-phenyl]-thioharnstoff $C_{13}H_{11}N_2IS$ = $C_6H_4I\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Jod-anilin und Phenylsenföl in heißem Alkohol (OTTERBACHER, WHITMORE, *Am. Soc.* **51**, 1910). — Krystalle (aus Alkohol). F: 153°.

N.N'-Bis-[4-jod-phenyl]-thioharnstoff $C_{13}H_{10}N_2I_2S$ = $(C_6H_4I\cdot NH)_2CS$ (H 673). *B.* Beim Kochen von 2 Mol 4-Jod-anilin mit 1 Mol Thiophosgen in Wasser (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1706). — Krystalle. F: 183,5—184,5° (korr.) (D., G.). — Liefert beim Kochen mit Brom in Chloroform ein rotes Bromid (F: 185°) und ein gelbes Bromid (Nadeln; F: 211°); beide gehen bei aufeinanderfolgender Behandlung mit Schwefeldioxyd und Ammoniak in 6-Jod-2-[4-jod-anilino]-benzthiazol (Syst. Nr. 4278) über (DYSON, HUNTER, SOYKA, *Soc.* **1929**, 464).

4-Jod-phenylisothiocyanat, 4-Jod-phenylsenföl C_7H_4NIS = $C_6H_4I\cdot N:CS$ (H 673). *B.* Bei der Umsetzung äquimolekularer Mengen 4-Jod-anilin und Thiophosgen in Wasser (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1706). — Angenehm riechende Krystalle. F: 63° (korr.).

Oximinoessigsäure-[4-jod-anilid] $C_8H_7O_2N_2I$ = $C_6H_4I\cdot NH\cdot CO\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Durch Kochen von 4-Jod-anilin mit Chloralhydrat und Hydroxylamin in Wasser (BORSCHE, WEUSSMANN, FRITZSCHE, *B.* **57**, 1771). — Blaßgelbe Blättchen (aus Wasser). F: 180—182°. Löslich in verd. Natronlauge. Konz. Schwefelsäure löst mit tiefviolettroter Farbe. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 5-Jod-isatin (Syst. Nr. 3206).

Acetylmonothiomalonsäure - äthylester - [4 - jod - anilid] $C_{13}H_{14}O_3NIS = C_6H_4I\cdot NH\cdot CS\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Natriumacetessigester auf 4-Jod-phenylsenföl (S. 362) in Äther und Behandlung des Reaktionsgemisches mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure (WORRALL, *Am. Soc.* **46**, 2836). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 63—65°. — Liefert bei der Einw. von kalter 10%iger Natronlauge Monothiomalonsäure-mono-[4-jod-anilid] (S. 362).

Benzolsulfonsäure-[4-jod-anilid] $C_{12}H_{10}O_2NIS = C_6H_4I\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Chlorbenzolsulfanilid (S. 308) und Natriumjodid in Aceton (GEBAUER-FÜLNEGG, JUSA, *M.* **50**, 65). Aus Benzolsulfonsäurechlorid und 4-Jod-anilin (G.-F., J.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 161,5°.

2-Chlor-4-jod-anilin C_6H_5NClI, Formel I (H 674; E I 335). Liefert mit Brom in Eisessig 6-Chlor-2-brom-4-jod-anilin (s. u.) (HEISIG, *Am. Soc.* **50**, 144).

N.N-Dimethyl-2-chlor-4-jod-anilin, 2-Chlor-4-jod-dimethylanilin $C_8H_9NClI = C_6H_3ClI\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des 3-Chlor-4-dimethylamino-phenyljodidchlorids (s. u.) beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff in Chloroform oder konz. Salzsäure unter Kühlung (SACHS, LEOPOLD, *M.* **43**, 52). — Kp_{18}: 159—161°; Kp: 276—278° (Zers.). — Hydrochlorid $C_8H_9NClI + HCl$. Wurde nicht ganz rein erhalten. Krystalle (aus Aceton). F: 98°.

3-Chlor-4-dimethylamino-phenyljodidchlorid $C_8H_9NCl_3I = Cl_2I\cdot C_6H_3Cl\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Das Hydrochlorid bildet sich beim Einleiten von Chlor in 4-Jod-dimethylanilin in Chloroform oder Eisessig bei —12° (SACHS, LEOPOLD, *M.* **43**, 51). — Beständig gegen 20%ige Salzsäure. Beim Schütteln der Suspension in 20%iger Salzsäure mit Zink unter Eiskühlung entsteht 2-Chlordimethylanilin. Einw. von Schwefelwasserstoff s. bei der vorangehenden Verbindung. — Hydrochlorid $C_8H_9NCl_3I + HCl$. Hellgelbes, amorphes Pulver. Zersetzt sich bei 78—85°. Wird durch Feuchtigkeit rotbraun. Unlöslich in kaltem Äther, Chloroform, Benzol, Petroläther, Eisessig und Essigester; beim Erwärmen findet Zersetzung statt.

4.6-Dichlor-2-jod-anilin $C_6H_4NCl_2I$, Formel II (E I 335). *B.* Beim Jodieren von 2.4-Dichloranilin mit überschüssigem p-Toluolsulfonsäure-dichloramid und Natriumjodid in Eisessig (BRADFIELD, ORTON, ROBERTS, *Soc.* **1928**, 783).

4.6-Dichlor-2-jod-acetanilid $C_8H_6ONCl_2I = C_6H_2Cl_2I\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 4.6-Dichlor-2-jod-anilin mit überschüssigem Acetanhydrid in Eisessig bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure (BRADFIELD, ORTON, ROBERTS, *Soc.* **1928**, 783). — Nadeln. F: 198—199°.

2-Brom-4-jod-anilin C_6H_5NBrI, Formel III. *B.* Beim Behandeln von 2-Brom-4-jod-acetanilid mit 10%iger wäßrig-alkoholischer Salzsäure oder mit 10%iger alkoholischer Natronlauge (BRADFIELD, ORTON, ROBERTS, *Soc.* **1928**, 783; HEISIG, *Am. Soc.* **50**, 144). — Krystalle (aus Petroläther) oder Nadeln. F: 77,5—78° (H.), 75—76° (BR., O., R.). — Liefert beim Behandeln mit Chlor in Eisessig (H.) oder mit p-Toluolsulfonsäure-dichloramid und Salzsäure (BR., O., R.) 6-Chlor-2-brom-4-jod-anilin (s. u.). — Pikrat. F: 125° (H.).

I. NH_2, Cl, I
II. NH_2, Cl, I, Cl
III. NH_2, Br, I
IV. NH_2, Cl, I, Br
V. NH_2, Cl, Br, I
VI. $NH\cdot CO\cdot CH_3$, I, I (?)
VII. NH_2, I, I, I

2-Brom-4-jod-acetanilid $C_8H_7ONBrI = C_6H_3BrI\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Jod-acetanilid mit überschüssigem Brom in 70%iger Essigsäure auf 70° (BRADFIELD, ORTON, ROBERTS, *Soc.* **1928**, 783) oder mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,48) und Salpetersäure (D: 1,4) auf dem Wasserbad (HEISIG, *Am. Soc.* **50**, 144). — Krystalle (aus Alkohol). F: 143° (BR., O., R.), 140—140,5° (H.).

6-Chlor-4-brom-2-jod-anilin $C_6H_4NClBrI$, Formel IV. *B.* Aus 2-Chlor-4-brom-anilin (S. 355) durch Einw. von Jod in Äther + Wasser bei Gegenwart von Calciumcarbonat (HEISIG, *Am. Soc.* **50**, 143), durch Behandlung mit Jodmonochlorid-Dampf in verd. Essigsäure (H.) oder durch Behandlung mit überschüssigem p-Toluolsulfonsäure-dichloramid und Natriumjodid in Eisessig (BRADFIELD, ORTON, ROBERTS, *Soc.* **1928**, 783). — Krystalle (aus Petroläther, verd. Alkohol oder Essigester + Petroläther) oder Nadeln. F: 97—97,5° (H.), 95—96° (BR., O., R.).

6-Chlor-4-brom-2-jod-acetanilid $C_8H_6ONClBrI = C_6H_2ClBrI\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 6-Chlor-4-brom-2-jod-anilin mit Acetanhydrid in Eisessig bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure (BRADFIELD, ORTON, ROBERTS, *Soc.* **1928**, 783). — Nadeln. F: 213°.

6-Chlor-2-brom-4-jod-anilin $C_6H_4NClBrI$, Formel V. *B.* Aus 2-Chlor-4-jod-anilin (s. o.) und Brom in Eisessig (HEISIG, *Am. Soc.* **50**, 144). Aus 2-Brom-4-jod-anilin (s. o.) in Eisessig beim Behandeln mit Chlor (H.) oder mit p-Toluolsulfonsäure-dichloramid und Salzsäure (BRADFIELD, ORTON, ROBERTS, *Soc.* **1928**, 783). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115,5—116° (H.), 113° bis 114° (BR., O., R.).

6-Chlor-2-brom-4-jod-acetanilid $C_8H_6ONClBrI = C_6H_2ClBrI \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 6-Chlor-2-brom-4-jod-anilin (S. 363) mit Acetanhydrid und etwas Schwefelsäure in Eisessig (BRADFIELD, ORTON, ROBERTS, *Soc.* **1928**, 783). — Nadeln (aus Alkohol). F: 221°.

3.4(?)-Dijod-acetanilid $C_8H_7ONI_2$, Formel VI auf S. 363. *B.* Bei 24-stdg. Behandlung von 3-Jod-4-acetoxymercuri-acetanilid (Syst. Nr. 2355) mit Jod-Kaliumjodid-Lösung (VECCHIOTTI, *G.* **57**, 491, 496). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 167°.

2.4.6-Trijod-anilin $C_6H_4NI_3$, Formel VII auf S. 363 (H 676; E I 337). *B.* Bei 18-stdg. Einw. von 2 Mol Jodmonochlorid auf N-Acetyl-anthranilsäure (Syst. Nr. 1895) in Eisessig, neben 3.5-Dijod-anthranilsäure (BORSCHE, WEUSSMANN, FRITZSCHE, *B.* **57**, 1774). Beim Behandeln von Anilin mit p-Toluolsulfonsäure-dichloramid und Natriumjodid in Eisessig (BRADFIELD, ORTON, ROBERTS, *Soc.* **1928**, 783). — Gelbe Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 185° (Bo., W., F.). — Setzt sich nicht mit Thiophosgen in Wasser um (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1703). [H. RICHTER]

e) Nitroso-Derivate.

4-Nitroso-anilin $C_6H_6ON_2 = ON \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ und seine Monoalkylderivate $ON \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot R$ sind desmotrop mit p-Chinon-imid-oxim und p-Chinon-alkylimid-oximen, E II 7, 575, 576.

N.N-Dimethyl-4-nitroso-anilin, 4-Nitroso-dimethylanilin, p-Nitroso-dimethylanilin $C_8H_{10}ON_2 = ON \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ (H 677; E I 337). *B.* Durch Einw. von Nitrosoguanidin auf Dimethylanilin in konz. Salzsäure (DAVIS, ABRAMS, *Pr. am. Acad. Arts Sci.* **61**, 456; *C.* **1927** I, 2296). Neben Benzaldehyd bei der Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure auf 4-Dimethylamino-benzhydrol bei 0° (KOHLER, PATCH, *Am. Soc.* **38** [1916], 1208). — *Darst.* Zur Darstellung aus Dimethylanilin und salpetriger Säure (H 677) vgl. noch H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 292. Durch Einw. von Nitrosylschwefelsäure auf überschüssiges Dimethylanilin in konz. Schwefelsäure bei 10—15° und Gießen des Reaktionsgemisches auf Eis oder durch Einw. von überschüssiger Nitrosylschwefelsäure auf Dimethylanilin und Eintragen des Reaktionsgemisches in absol. Alkohol bei 0° (ELLIOTT, Mitarb., *Soc.* **1926**, 1222, 1230).

D^{20}: 1,145 (CROMBEZ, *Bl. Acad. Belgique* **1919**, 882; *C.* **1921** I, 284). $n_{649,7}^{85}$: 1,755; $n_{504,2}^{85}$: 2,060 (WOOD, zit. bei CR.). Lichtabsorption im Ultrarot zwischen 1 und 15 μ: W. W. COBLENTZ, Investigations of infra-red spectra [Washington 1905], S. 155. Schwer löslich in Wasser, leicht in Glycerin, Propylamin und Formamid (COOPER, HAINES, *Biochem. J.* **23**, 10, 11). Zur thermischen Analyse des Systems mit Benzamid (E I 337) vgl. RHEINBOLDT, *J. pr.* [2] **111**, 259. Thermische Analyse des Systems mit β-Naphthylamin s. bei diesem (Syst. Nr. 1723). Einfluß auf die Viscosität von Kautschuk-Lösungen: LE BLANC, KRÖGER, *Z. El. Ch.* **27**, 349. Aufnahme aus wäßr. Lösung durch Lecithin, Proteine und Nucleinsäuren: Co., H., *Biochem. J.* **23**, 11, 13; Co., FORSTNER, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 94—96 T; *C.* **1926** II, 239. Brechungsindices von Lösungen in Benzol, Chlorbenzol, Nitrobenzol, Alkohol und Anilin: CROMBEZ, *Bl. Acad. Belgique* **1919**, 878; *C.* **1921** I, 284. Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b bei ca. 20° in Wasser: $1{,}0 \times 10^{-10}$ (potentiometrisch bestimmt) (PRING, *Trans. Faraday Soc.* **19**, 717; *C.* **1924** II, 1776); in Aceton-Wasser-Gemischen: PR. — 4-Nitroso-dimethylanilin verzögert die Autoxydation von Acrolein, Styrol, Benzaldehyd, Furfurol und Natriumsulfit (MOUREU, DUFRAISSE, BADOCHE, *C. r.* **183**, 824). Wirkt praktisch nur in nassem Zustand desensibilisierend auf photographische Emulsionen (STEIGMANN, *Phot. Ind.* **26**, 375; *C.* **1928** I, 2339).

Wird durch Hydrazin in Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat in siedender alkoholischer Kalilauge zu 4.4′-Bis-dimethylamino-azoxybenzol, in siedender methylalkoholischer Kalilauge hauptsächlich zu 4-Amino-dimethylanilin reduziert (BUSCH, SCHULZ, *B.* **62**, 1466). Liefert bei der Einw. von 4-Nitro-benzylchlorid in Gegenwart von Kaliumhydroxyd in Methanol + Alkohol (BARROW, GRIFFITHS, *Soc.* **119**, 214; vgl. a. SACHS, KEMPF, *B.* **35**, 1239) oder in Gegenwart von Kaliumcarbonat in siedendem Methanol (BERGMANN, HERVEY, *B.* **62**, 910; KRÖHNKE, *B.* **71** [1938], 2593, 2595; TANASESCU, NANU, *B.* **72** [1939], 1084) 4-Nitro-benzaldoxim-N-[4-dimethylamino-phenyläther] (Syst. Nr. 1769). Reagiert analog mit 2.4-Dinitrobenzylchlorid, 2.6-Dinitro-benzylbromid (BA., G., BLOOM, *Soc.* **121**, 1715, 1717) und 9-Chlorfluoren (BE., H.). Reaktion mit „Thiolresorcin" (E II 6, 806): WATSON, DUTT, *Soc.* **121**, 1942. Bei längerem Kochen von 4,5 Mol 4-Nitroso-dimethylanilin-hydrochlorid mit 1 Mol 2.7-Dioxynaphthalin in Alkohol erhält man „Dimeldolablau" (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 4652) (DUTT, *Soc.* **1926**, 1180). Bei längerem Kochen mit Desoxybenzoin in Alkohol bei Gegenwart von Piperidin entsteht Benzil-mono-[4-dimethylamino-anil] (SKRAUP, BÖHM, *B.* **59**, 1007, 1015). Über weitere Kondensationen mit Verbindungen mit reaktionsfähigen Methylengruppen vgl. SKR., MOSER, *B.* **55**, 1095; SKR., B., *B.* **59**, 1007. Gibt mit Phenylpropiolsäure-äthylester in Chloroform unter Ausschluß von Licht Benzoylglyoxylsäure-äthylester-

Cl·$(CH_3)_2$N: N N :N$(CH_3)_2$·Cl O O

dioxim-N.N′-bis-[4-dimethylamino-phenyläther] (Syst. Nr. 1773) und wenig 4.4′-Bis-dimethylamino-azoxybenzol (ALESSANDRI, *G.* **55**, 743), in siedendem Alkohol die Verbindung $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(:O):C(C_6H_5) \cdot C(O \cdot C_2H_5)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot N(OH) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ (Syst. Nr. 1939) (A., *G.* **56**, 403, 411). Beim Erwärmen mit wäßr. Natriumtrithiocarbonat-Lösung entsteht N.N′-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-thioharnstoff (Silesia, Verein chemischer Fabriken, D.R.P. 475477; *C.* **1929** II, 95; *Frdl.* **16**, 445).

4-Nitroso-dimethylanilin liefert mit 2-Amino-p-cymol in siedendem Methanol 7-Dimethylamino-1-methyl-4-isopropyl-phenazin (WHEELER, CUTLAR, *Am. Soc.* **49**, 2821). Bei der Umsetzung des Hydrochlorids mit 2.6-Diamino-p-cymol in Methanol erhält man 2-Amino-7-dimethylamino-1-methyl-4-isopropyl-phenazin (ALFTHAN, *B.* **53**, 98). Reaktion mit den beim Erhitzen von m-Phenylendiamin mit Schwefel erhaltenen Reaktionsprodukten (H **13**, 34): WATSON, DUTT, *Soc.* **121**, 1941. Bei der Einw. von 3 Mol Phenylmagnesiumbromid auf 4-Nitroso-dimethylanilin erhält man Diphenyl und ein Öl, das vielleicht größtenteils aus 4-Dimethylamino-diphenylamin besteht (GILMAN, MCCRACKEN, *Am. Soc.* **49**, 1060; vgl. WIELAND, *B.* **36** [1903], 2319; WIE., KÖGL, *B.* **55**, 1802). Liefert mit Isothiochromanon-(4) in alkoh. Kalilauge unter Kühlung N.N-Dimethyl-N′.N′-bis-[4-oxo-isothiochromanyl-(3)]-p-phenylendiamin (Syst. Nr. 2643) (LESSER, MEHRLÄNDER, *B.* **56**, 1645). Beim Erwärmen von Safrol mit 4-Nitroso-dimethylanilin erhält man 3.4-Methylendioxy-zimtaldehyd-[4-dimethylamino-anil] und 4.4′-Bis-dimethylamino-azobenzol (QUILICO, *G.* **58**, 320, 321). Bei der Kondensation mit 2.6-Dimethyl-chinolin-jodmethylat in siedendem Alkohol in Gegenwart von Pyridin entsteht das Jodmethylat des 6-Methyl-2-[4-dimethylamino-phenyliminomethyl]-chinolins (HUMPHRIES, *Soc.* **1926**, 376). Reagiert in Gegenwart von Piperidin analog mit dem Jodmethylat des 2-Methyl-4-phenyl-thiazols (MILLS, SMITH, *Soc.* **121**, 2735) und dem Jodäthylat des 2-Methyl-[naphtho-1′.2′:4.5-thiazols] (HAMER, *Soc.* **1929**, 2607).

Bakterizide Wirkung von 4-Nitroso-dimethylanilin: COOPER, WOODHOUSE, *Biochem. J.* **17**, 602; C., FORSTNER, *Biochem. J.* **18**, 942; *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 94 T; *C.* **1926** II, 239; C., HAINES, *Biochem. J.* **23**, 10, sowie seines Hydrochlorids und Jodmethylats: C., H.

Verwendung zur Darstellung von Safranin-Farbstoffen: COBENZL, *Öst. Chemiker-Ztg.* **28**, 27; *Ch. Z.* **50**, 494; *C.* **1925** I, 1738; **1926** II, 1199. Über die Verwendung als Vulkanisationsbeschleuniger vgl. GOTTLOB, *Gummi-Ztg.* **33** [1918], 87; *C.* **1920** II, 136; PEACHEY, *Caoutch. Guttap.* **15** [1918], 9638; *India Rubber J.* **63**, 970; *C.* **1920** II, 136; **1922** IV, 502; DUBOSC, *Caoutch. Guttap.* **15** [1918], 9635; *C.* **1920** II, 136; ENDRES, *Caoutch. Guttap.* 18 [1921], 11091; *C.* **1922** II, 268; LE BLANC, KRÖGER, *Z. El. Ch.* **27**, 353; GAISMAN, *India Rubber J.* **64**, 138; *C.* **1922** IV, 1174. Zur Verwendung als ultraviolettdurchlässiges Filter (H 683) vgl. MIETHE, STENGER, *Z. wiss. Phot.* **19** [1919], 62; *C.* **1920** I, 1. — Mikrochemischer Nachweis: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 133. 4-Nitroso-dimethylanilin gibt mit $K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung beim Belichten eine dunkelgrüne Färbung (unter Bildung eines Komplexsalzes) (BAUDISCH, *B.* **54**, 414). Maßanalytische und potentiometrische Bestimmung mit Titan(III)-chlorid: DACHSELT, *Fr.* **68**, 406; COOPER, FORSTNER, *J. Soc. chem. Ind.* **45** [1926], 94 T.

$4\,C_8H_{10}ON_2 + H_4[Fe(CN)_6] + C_2H_6O$. Violette Tafeln. Löslich in Wasser (CUMMING, *Soc.* **125**, 2541). — $4\,C_8H_{10}ON_2 + H_4[Fe(CN)_6] + 7\,C_2H_6O$. Violette Tafeln. Löslich in Wasser (C., *Soc.* **125**, 2541). — $2\,C_8H_{10}ON_2 + H_4[Fe(CN)_6]$. Gelblichgrüne Rhomben (C., *Soc.* **123**, 2461). Zersetzt sich nicht beim Kochen in wäßr. Lösung. — $2\,C_8H_{10}ON_2 + H_4[Fe(CN)_6] + H_2O$ (H 684). Violette Rhomben, die beim Erhitzen orangerote Dämpfe entwickeln (C., *Soc.* **121**, 1297). Die gelbe Lösung in Wasser wird beim Kochen hellgrün, ohne Blausäure zu entwickeln. Schwer löslich in heißem absolutem Alkohol mit gelber Farbe. — $3\,C_8H_{10}ON_2 + H_3[Fe(CN)_6] + C_2H_6O$. Goldgelbe Nadeln. Löslich in Wasser (C., *Soc.* **125**, 1107). — $2\,C_8H_{10}ON_2 + H_3[Fe(CN)_6] + C_2H_6O$. Rot, amorph. Löslich in Wasser (C., *Soc.* **125**, 2542). — $2\,C_8H_{10}ON_2 + H_3[Fe(CN)_6] + 3\,C_2H_6O$. Grünlichbraune Prismen. Löslich in Wasser (C., *Soc.* **125**, 1107). — Verbindung mit Anilin $2\,C_8H_{10}ON_2 + C_6H_7N$. F: 93° (VAN HASSELT, D.R.P. 325306; *C.* **1920** IV, 648). Verwendung als Vulkanisationsbeschleuniger: v. H. — Verbindung mit Dimethylanilin $2C_8H_{10}ON_2 + C_8H_{11}N$. F: 84° (v. H.). Verwendung als Vulkanisationsbeschleuniger: v. H. — Verbindung mit Diphenylamin $2\,C_8H_{10}ON_2 + C_{12}H_{11}N$. F: 61° (v. H.). Verwendung als Vulkanisationsbeschleuniger: v. H. — Verbindung mit β-Naphthylamin s. Syst. Nr. 1723.

Verbindung $C_{17}H_{21}O_2N_5$ (H 684). — Verbindung mit Chinolin $2\,C_{17}H_{21}O_2N_5 + C_9H_7N$ Gelbe Blättchen (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* **6** [1885], 543).

N-Methyl-N-äthyl-4-nitroso-anilin, 4-Nitroso-methyläthylanilin, p-Nitroso-methyläthylanilin $C_9H_{12}ON_2 = ON \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot C_2H_5$ (E I 338). *B.* Bei der Bildung aus Methyläthylanilinhydrochlorid und salpetriger Säure (vgl. E I 338) wird die Ausbeute durch Kühlen und Arbeiten mit konz. Lösungen erhöht (MEISENHEIMER, *A.* **428**, 256). — Hydrochlorid. F: 132° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aceton und Wasser.

N.N-Diäthyl-4-nitroso-anilin, 4-Nitroso-diäthylanilin, p-Nitroso-diäthylanilin $C_{10}H_{14}ON_2 = ON \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$ (H 684; E I 338). *Darst.* Durch langsame Zugabe einer Lösung von 29,3 kg Nitrit in 44 Litern Wasser zu einem Gemisch von 60 kg Diäthylanilin, 125 kg roher Salzsäure

und 120 kg 50%iger Zinkchlorid-Lösung bei 3—5°; Isolierung als Zinkchlorid-Doppelsalz (COBENZL, *Ch. Z.* **50**, 494; *C.* **1926** II, 1199). Aus Diäthylanilin in konz. Salzsäure durch Einw. von gesättigter Natriumnitrit-Lösung unter Kühlung (H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 293). — Liefert bei der Umsetzung mit 4-Nitro-benzylchlorid in alkoh. Alkalilauge nicht 4-Nitro-benzaldehyd-4-[diäthylamino-anil] (vgl. H 684), sondern 4-Nitro-benzaldoxim-N-[4-diäthylamino-phenyläther] (Syst. Nr. 1769) (BARROW, GRIFFITHS, *Soc.* **119**, 215; vgl. KRÖHNKE, *B.* **71** [1938], 2593; TANASESCU, NANU, *B.* **72** [1939], 1084; vgl. a. SACHS, BARSCHALL, *B.* **35** [1902], 1238). Reagiert analog mit 2.4-Dinitro-benzylchlorid (B., GR., BLOOM, *Soc.* **121**, 1715). Beim Erwärmen des Hydrochlorids mit β-Naphthol in verd. Alkohol und folgenden Aufbewahren des Reaktionsgemisches entsteht „Diäthylmeldolablau" (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. **4347**) (KEHRMANN, GRILLET, BORGEAUD, *Helv.* **9**, 878; vgl. a. COBENZL, *Öst. Chemiker-Ztg.* **28** [1925], 28). Gibt bei der Einw. von Phenylhydrazin in Alkohol + Äther 4-Diäthylamino-diphenylamin und 4.4'-Bis-diäthylamino-azobenzol (WIELAND, *B.* **53**, 1319). Entwickelt bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid-Lösung Äthan und ungesättigte Kohlenwasserstoffe (GILMAN, FOTHERGILL, *Am. Soc.* **49**, 2816, 2817). — Bakterizide Wirkung: COOPER, FORSTNER, *Biochem. J.* **18**, 942; *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 94 T; *C.* **1926** II, 239. — $C_{10}H_{14}ON_2 + 2\,SO_2$. *B.* Aus den wasserfreien Komponenten bei 0° (KORCZYNSKI, GLEBOCKA, *G.* **50** I, 381).

N.N-Dipropyl-4-nitroso-anilin, 4-Nitroso-dipropylanilin, p-Nitroso-dipropylanilin $C_{12}H_{18}ON_2$ = $ON{\cdot}C_6H_4{\cdot}N(CH_2{\cdot}C_2H_5)_2$ (H 685; E I 338). Liefert mit 4-Nitro-benzylchlorid in Methanol + Alkohol in Gegenwart von Kaliumhydroxyd 4-Nitro-benzaldoxim-N-[4-dipropylamino-phenyläther] (Syst. Nr. 1769) (BARROW, GRIFFITHS, *Soc.* **119**, 215).

N-Methyl-N-butyl-4-nitroso-anilin $C_{11}H_{16}ON_2$ = $ON{\cdot}C_6H_4{\cdot}N(CH_3){\cdot}[CH_2]_3{\cdot}CH_3$. *B.* Durch Einw. von salpetriger Säure auf Methylbutylanilin in salzsaurer Lösung (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **117**, 131). — Grünlichblaue Flüssigkeit.

N-Äthyl-N-butyl-4-nitroso-anilin $C_{12}H_{18}ON_2$ = $ON{\cdot}C_6H_4{\cdot}N(C_2H_5){\cdot}[CH_2]_3{\cdot}CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **117**, 132). — Öl. Erscheint in der Aufsicht blau.

N.N-Diphenyl-4-nitroso-anilin, 4-Nitroso-triphenylamin $C_{18}H_{14}ON_2$ = $ON{\cdot}C_6H_4{\cdot}N(C_6H_5)_2$ (E I 338). Zur Bildung aus Triphenylamin und Amylnitrit (E I 338) vgl. PICCARD, *B.* **59**, 1655.

N-Äthyl-N-[β-phenoxy-äthyl]-4-nitroso-anilin $C_{16}H_{18}O_2N_2$ = $ON{\cdot}C_6H_4{\cdot}N(C_2H_5){\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}O{\cdot}C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von Äthyl-[β-phenoxy-äthyl]-anilin (S. 109) mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure (CLEMO, PERKIN, *Soc.* **121**, 645). — Grüne Prismen (aus Petroläther). F: 94°.

Schwefelsäure-mono-[β-(N-äthyl-4-nitroso-anilino)-äthylester], β-[N-Äthyl-4-nitroso-anilino]-äthylschwefelsäure $C_{10}H_{14}O_5N_2S$ = $ON{\cdot}C_6H_4{\cdot}N(C_2H_5){\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}O{\cdot}SO_3H$. *B.* Beim Behandeln von β-Äthylanilino-äthylschwefelsäure (S. 109) mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung bei 0—5° (SAUNDERS, *Soc.* **121**, 2674). — Dunkelgrünes Pulver. Zersetzt sich bei 170° bis 180°.

2.3-Bis-[4-nitroso-anilino]-butan, N.N'-Bis-[4-nitroso-phenyl]-butylen-(2.3)-diamin $C_{16}H_{18}O_2N_4$ = $ON{\cdot}C_6H_4{\cdot}NH{\cdot}CH(CH_3){\cdot}CH(CH_3){\cdot}NH{\cdot}C_6H_4{\cdot}NO$ ist desmotrop mit $HO{\cdot}N{:}C_6H_4{:}N{\cdot}CH(CH_3){\cdot}CH(CH_3){\cdot}N{:}C_6H_4{:}N{\cdot}OH$ (E II 7, 576).

N-Nitroso-N-methyl-4-nitroso-anilin, N-Methyl-N.4-dinitroso-anilin, Methyl-[4-nitroso-phenyl]-nitrosamin $C_7H_7O_2N_3$ = $ON{\cdot}C_6H_4{\cdot}N(NO){\cdot}CH_3$ (H 686). Bakterizide Wirkung: COOPER, FORSTNER, *Biochem. J.* 18, 942.

N-Nitroso-N-äthyl-4-nitroso-anilin, N-Äthyl-N.4-dinitroso-anilin, Äthyl-[4-nitroso-phenyl]-nitrosamin $C_8H_9O_2N_3$ = $ON{\cdot}C_6H_4{\cdot}N(NO){\cdot}C_2H_5$ (H 686). Bakterizide Wirkung: COOPER, FORSTNER, *Biochem. J.* 18, 942.

N.N-Dimethyl-3-chlor-4-nitroso-anilin, 3-Chlor-4-nitroso-dimethylanilin $C_8H_9ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel (X = Cl) (H 687). Grüne Nadeln (aus Methanol). F: 130° (Zers.) (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1927**, 1145). Schwer löslich in Methanol, Alkohol, Benzol und Äther, unlöslich in Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff. — Liefert beim Kochen mit überschüssiger 10%iger Alkalilauge 2-Chlor-p-chinon-oxim-(1).

N.N-Dimethyl-3-brom-4-nitroso-anilin, 3-Brom-4-nitroso-dimethylanilin $C_8H_9ON_2Br$, s. obenstehende Formel (X = Br) (E I 339). F: 129° (Zers.) (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1927**, 1145; H., NICHOLSON, *Soc.* **1941**, 769), 148° (WURSTER, SCHEIBE, *B.* **12** [1879], 1819; KHARASCH, PICCARD, *Am. Soc.* **42**, 1856). Schwer löslich in Methanol, Alkohol, Benzol und Äther, unlöslich

in Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff (H., Wi.). — Liefert beim Kochen mit überschüssiger 10%iger Alkalilauge 2-Brom-p-chinon-oxim-(1) (H., Wi.). — $C_8H_9ON_2Br + HCl$. Grünlichgelbe Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 163° (Zers.) (v. Auwers, Bullmann, *B.* **59**, 2737).

N.N-Dimethyl-3-jod-4-nitroso-anilin $C_8H_9ON_2I$, s. die Formel auf S. 366 (X = I). *B.* Beim Behandeln von 3-Jod-dimethylanilin mit Natriumnitrit und Salzsäure bei 0° (Hodgson, Wignall, *Soc.* **1927**, 1145). — Grüne Nadeln (aus Methanol). F: 128° (Zers.). Schwer löslich in Methanol, Alkohol, Benzol und Äther, unlöslich in Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff. — Wird beim Kochen mit überschüssiger 10%iger Alkalilauge unter Jodabspaltung zersetzt.

f) Nitro-Derivate.

2-Nitro-anilin, o-Nitro-anilin $C_6H_6O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (H 687; E I 339).

Bildung und Darstellung.

B. Durch Erhitzen von 2-Brom-1-nitro-benzol mit einer Lösung von Ammoniak in Glycerin auf 130° bis 140° im geschlossenen Gefäß (Matter, D.R.P. 375793; *C.* **1924** I, 967; *Frdl.* **14**, 403). — *Darst.* Durch Nitrieren von N-Acetyl-sulfanilsäure mit 85%iger Salpetersäure und konz. Schwefelsäure bei +5° und Kochen des Kaliumsalzes der entstandenen N-Acetyl-2-nitro-anilin-sulfonsäure-(4) mit 67%iger Schwefelsäure (Sakellarios, *B.* **58**, 2288). Aus 2-Chlor-1-nitro-benzol durch Erhitzen mit Ammoniumacetat unter Durchleiten von Ammoniak auf 125° bis 130° (Soc. Chim. de la Grande Paroisse, D.R.P. 376796; *C.* **1923** IV, 537; *Frdl.* **14**, 403) oder durch Erhitzen mit 25%igem Ammoniak im Autoklaven auf 170° (vgl. H 687) (H. E. Fierz-David, L. Blangey, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 90; vgl. a. Courtot, Dondelinger, *A. ch.* [10] 4, 275).

Physikalische Eigenschaften.

Röntgenographische Untersuchungen an 2-Nitro-anilin-Krystallen (Dimensionen der Elementarzelle: a = 10,09, b = 29,44, c = 8,52 Å; n = 16): Herrmann, Burak, *Z. Kr.* **67**, 192; an festem und flüssigem 2-Nitro-anilin: Krishnamurti, *Indian J. Phys.* **3**, 238; *C.* **1929** I, 840. Härte der Krystalle: Reis, Zimmermann, *Z. Kr.* **57**, 485; *Ph. Ch.* **102**, 334. F: 69,3° (Kohman, *J. phys. Chem.* **29**, 1048), 69,7° (Sidgwick, Rubie, *Soc.* **119**, 1016), 71,5° (korr.) (Berliner, May, *Am. Soc.* **47**, 2351). Kp_{28}: 165—166° (Macallum, *J. Soc. chem. Ind.* **42**, 469 T). Dampfdruck bei 100°: 0,732 mm (S., R., *Soc.* **119**, 1023); zwischen 150° (10,6 mm) und 285° (922 mm): B., May, *Am. Soc.* **47**, 2352. Molekularwärme von festem 2-Nitro-anilin zwischen 110,3° K (17,1 cal) und 332,5° K (53,4 cal): Andrews, *Am. Soc.* **48**, 1292; von festem 2-Nitro-anilin bei 25° (39,3 cal), beim Schmelzpunkt (46,5 cal) und von flüssigem 2-Nitro-anilin beim Schmelzpunkt (59,4 cal): A., Lynn, Johnston, *Am. Soc.* **48**, 1286. Schmelzwärme: 3850 cal/Mol (A., L., J.), 3700 cal/Mol (S., R., *Soc.* **119**, 1020). Dipolmoment: 4,45 D (Höjendahl, *Phys. Z.* **30**, 394; *C.* **1929** II, 1898). Löslichkeit (g in 100 g Lösungsmittel) s. Tabelle 1. Löslichkeit in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Alkohol, Äther, Aceton und Essigester bei verschiedenen Temperaturen: Collett, Johnston, *J. phys. Chem.* **30**, 74. 2-Nitro-anilin ist schwer löslich in flüssigem Schwefeldioxyd mit orangegelber Farbe und löslich in flüssigem Ammoniak mit roter Farbe (de Carli, *G.* **57**, 352). Zur Löslichkeit von 2-Nitro-anilin vgl. a. A. Seidell, Solubilities of organic compounds, 3. Aufl., Bd. II [New York 1941], S. 400—403.

Tabelle 1. Löslichkeit von 2-Nitro-anilin (g in 100 g Lösungsmittel).

Temperatur 0	Chloroform	Benzol	m-Xylol	p-Cymol	Alkohol	Wasser
0	11,7[1]					
15			11,6[2]			
25		20,80[1]			27,87[1]	0,121[1]
30				6,33[3]		
40						0,242[1]

[1]) Collett, Johnston, *J. phys. Chem.* **30**, 73. — [2]) Chapas, *C. r.* **172**, 538. — [3]) Wheeler, *Am. Soc.* **42**, 1844.

Löslichkeitsdiagramm der binären Systeme mit Wasser (kritische Lösungstemperatur 211°) und Benzol: Sidgwick, Rubie, *Soc.* **119**, 1014, 1016, 1018, 1020. Schmelzdiagramme binärer Systeme, die einfache Eutektika aufweisen, s. in Tabelle 2. Thermische Analyse des Systems mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol s. S. **369** bei additionellen Verbindungen. Schmelzdiagramm des Systems mit N-Allyl-N'-phenyl-thioharnstoff: Schischokin, *Z. anorg. Ch.* **181**, 142; *C.* **1929** I, 2957.

Adsorption an Kohle aus wäßr. Lösung: SCHILOW, NEKRASSOW, *Ph. Ch.* **130**, 68, 69; Ж. **60**, 107, 108. Aufnahme durch Acetatseide und Nitroseide aus wäßr. Lösung: MEYER, *Melliand Textilb.* **6** [1925], 738; *C.* **1926** I, 1040; MEY., SCHUSTER, BÜLOW, *Melliand Textilb.* **7**, 29; *C.* **1926** II, 109. Molekulare Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: KUHN, WASSERMANN, *Helv.* **11**, 30. Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b in Wasser bei 25°: $3{,}53 \times 10^{-14}$ (aus der Verteilung zwischen Wasser und Heptan) (WILLIAMS, SOPER, *Soc.* **1930**, 2470; vgl. So., SMITH, *Soc.* **1928**, 140).

Tabelle 2. Schmelzdiagramme binärer Systeme.

Komponente	Eutektika		Komponente	Eutektika	
	Temperatur °	Mol-% 2-Nitro-anilin		Temperatur °	Mol-% 2-Nitro-anilin
1.2-Dinitro-benzol [1]) .	54	74,4	m-Nitro-anilin [4]) . . .	50,6	ca. 75
1.3-Dinitro-benzol [1]) .	37,8	60	p-Nitro-anilin [4]) . . .	55,9	ca. 80
1.4-Dinitro-benzol [1]) .	62,0	87	N-Nitro-N-methyl-2.4.6-trinitro-anilin [5])	49,7	73,2
Styphninsäure [2]) . . .	45,6	64,2			
Campher [3])	6,0	50,5			

[1]) JOHNSTON, JONES, *J. phys. Chem.* **32**, 594. — [2]) JEFREMOW, Ж. **59**, 395, 402; *C.* **1928** I, 188; *Chem. Abstr.* **22** [1928], 2556. — [3]) JE., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **10** [1916], 27; *Izv. ross. Akad.* [6] **13** [1919], 768; *C.* **1925** I, 2144; II 524. — [4]) KOHMAN, *J. phys. Chem.* **29**, 1049. — [5]) JE., TICHOMIROWA, *Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.* **3**, 281; *C.* **1927** I, 2628.

Chemisches und pharmakologisches Verhalten.

Färbt sich, auf pflanzlicher oder tierischer Unterlage fixiert, durch Einw. von Sonnenlicht oder von ultravioletten Strahlen braun (SEYEWETZ, MOUNIER, *Bl.* [4] **43**, 649). Beginnt bei ca. 270° sich zu zersetzen (BERLINER, MAY, *Am. Soc.* **47**, 2351). Gibt beim Erwärmen mit Kaliumchlorat und Salzsäure (D: 1,08) Chloranil (E II 7, 581) (DENIS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **35**, 376; *C.* **1927** I, 721). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Alkohol und Essigester o-Phenylendiamin (RUPE, VOGLER, *Helv.* 8, 838). o-Phenylendiamin entsteht ferner aus 2-Nitro-anilin beim Behandeln mit Hydrazin in Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat in siedender alkoholischer Kalilauge (BUSCH, SCHULZ, *B.* **62**, 1465), mit Hydrazinhydrat im Rohr bei 150° (MÜLLER, ZIMMERMANN, *J. pr.* [2] **111**, 282) sowie beim Kochen mit Eisenpulver, Magnesiumchlorid und Wasser oder Aceton (MICEWICZ, *C.* **1928** II, 441; *Chem. Abstr.* **22** [1928], 4111) oder mit Eisen und Calciumchlorid-Lösung (SIDGWICK, NEILL, *Soc.* **123**, 2813). Die Reduktion durch Zinn(II)-chlorid und Salzsäure zu o-Phenylendiamin (vgl. H 688) wird durch Zusatz von Schwefelsäure und Benzolsulfonsäure beschleunigt (GOLDSCHMIDT, STORM, HASSEL, *Ph. Ch.* **100**, 204). Beim Kochen mit $NaHSO_3$-Lösung erhält man das Natriumsalz der 2-Amino-phenylsulfamidsäure (WEIL, WASSERMANN, *B.* **55**, 2541). Gibt bei der Einw. von Natriumhypochlorit in verd. Salzsäure bei 15—20° 4.6-Dichlor-2-nitro-anilin (SEY., CHAIX, *Bl.* [4] **41**, 197, 204). Beim Behandeln mit unterchloriger Säure in Äther entsteht bei —20° N.N-Dichlor-2-nitro-anilin (Go., STROHMENGER, *B.* **55**, 2460). Relative Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung: FRANCIS, HILL, JOHNSTON, *Am. Soc.* **47**, 2220, 2228; FR., *Am. Soc.* **47**, 2594; **48**, 1634. Einw. von Stickoxyden: VARMA, KRISHNAMURTHY, *J. indian chem. Soc.* **3**, 325; *C.* **1927** I, 1433; vgl. RINKES, *R.* **46**, 506. Liefert mit Stickstofftetroxyd in Benzol je nach den Mengenverhältnissen wechselnde Mengen 2.2′-Dinitro-diazoaminobenzol und 2-Nitro-benzoldiazoniumnitrat (HOUSTON, JOHNSON, *Am. Soc.* **47**, 3015, 3017). Zur Wärmetönung der Diazotierung in salzsaurer Lösung (E I 340) vgl. noch SWIETOSLAWSKI, *Roczniki Chem.* **5**, 229; *C.* **1926** II, 2882; *Chem. Abstr.* **20** [1926], 1552. Liefert bei $4^1/_2$-stdg. Erhitzen mit konz. Schwefelsäure bei Gegenwart von Jod auf 125° 2-Nitro-anilin-sulfonsäure-(4) (RÂY, DEY, *Soc.* **117**, 1407). Beim Erhitzen mit Arsensäure auf 205—210° entstehen 3-Nitro-4-amino-phenylarsonsäure (H **16**, 881; Syst. Nr. 2325) (MAMELI, *C.* **1909** II, 1856; LIEB, WINTERSTEINER, *B.* **56**, 428) und geringe Mengen Bis-[3-nitro-4-amino-phenyl]-arsinsäure (Syst. Nr. 2320) (L., W.). Gibt mit Quecksilber(II)-acetat in ca. 85%igem Alkohol das Quecksilbersalz $(O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2Hg$ (S. 369), beim Kochen in Gegenwart von Essigsäure 2-Nitro-4-acetoxymercuri-anilin (Syst. Nr. 2355) (KHARASCH, LOMMEN, JACOBSOHN, *Am. Soc.* **44**, 801).

2-Nitro-anilin liefert beim Behandeln mit Nitrosobenzol in Alkohol + Eisessig unterhalb 50° unter Lichtausschluß 4′-Nitroso-2-nitro-diphenylamin (CHARRIER, BERETTA, *G.* **54**, 979; *R. A. L.* [5] **33** II, 172). Geschwindigkeit der Umsetzung mit 4-Chlor-1-nitro-benzol, 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und Pikrylchlorid in Alkohol bei 7° und 81,8°: LINKE, *B.* **56**, 851. Gibt beim Kochen mit Hydroxylamin und Chloralhydrat in Wasser Oximinoessigsäure-[2-nitro-anilid]

(S. 373) (BORSCHE, WEUSSMANN, FRITZSCHE, *B.* **57**, 1152). Beim Erhitzen mit Benzaldehyd ohne Lösungsmittel erhält man N-Benzyliden-2-nitro-anilin (INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* **121**, 2804). Reagiert analog mit 3-Nitro-benzaldehyd und 4-Nitro-benzaldehyd (I., P., *Soc.* **121**, 2799, 2801). Beim Erhitzen mit 3 Mol 2-Chlor-benzophenon und Natriumcarbonat in Gegenwart von Kupferpulver in Naphthalin oder Nitrobenzol auf 220° und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad entsteht 4-Nitro-9-phenyl-acridin (MAYER, FREUND, *B.* **55**, 2056). Gibt bei 1-stdg. Kochen mit 4 Mol Acetanhydrid 30% 2-Nitro-acetanilid und 65% N.N-Diacetyl-2-nitro-anilin (RAIFORD, TAFT, LANKELMA, *Am. Soc.* **46**, 2052). Liefert beim Erhitzen mit 6-Chlor-3-nitro-benzoesäure, Kaliumcarbonat und Kupferpulver in Isoamylalkohol auf 155° neben beträchtlichen Mengen einer bei 140—141° schmelzenden Säure (gelbe Krystalle aus Xylol) geringe Mengen 4.2'-Dinitro-diphenylamin-carbonsäure-(2) und 5-Nitro-salicylsäure (GOLDSTEIN, RODEL, *Helv.* **9**, 771). Beim Erhitzen des Hydrochlorids mit Diacetamid auf 140—145° erhält man 2-Nitro-acetanilid und wenig N-[2-Nitro-phenyl]-acetamidin (BRUNNER, HASLWANTER, *M.* **48**, 134). Liefert beim Erwärmen mit Furfurol auf dem Wasserbad α-Oxy-glutacondialdehyd-bis-[2-nitro-anil] (S. **371**) (FISCHER, BALLING, ALDINGER, *J. pr.* [2] **100**, 107).

Pharmakologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 825. Zur insektiziden Wirkung vgl. a. TATTERSFIELD, GIMINGHAM, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 370 T; *C.* **1927** II, 1884.

Verwendung, Analytisches, Salze und additionelle Verbindungen.

Anwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 386054, 393267, 395917, 408505; *C.* **1924** I, 2639; II, 2423, 2790; **1925** I, 1655; *Frdl.* **14**, 1006, 1012, 1014, 1043; BAYER & Co., D.R.P. 402869; *C.* **1924** II, 2502; *Frdl.* **14**, 1017.

Bestimmung durch quantitative Abspaltung der Aminogruppe als Ammoniak beim Kochen mit 25%iger Natronlauge: SEMIGANOWSKY, *Fr.* **72**, 29; *C.* **1927** II, 1984. Maßanalytische und potentiometrische Bestimmung mit Titan(III)-chlorid: DACHSELT, *Fr.* **68**, 407. Bestimmung durch Bromtitration: DAY, TAGGART, *Ind. eng. Chem.* **20**, 547; *C.* **1928** II, 88. Die Stickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl liefert keine brauchbaren Resultate (MARGOSCHES, KRISTEN, *B.* **56**, 1947; M., SCHEINOST, *B.* **58**, 2235).

$C_6H_6O_2N_2 + 4\,HF$. Diese Zusammensetzung kommt dem H 689 beschriebenen Salz $C_6H_6O_2N_2 + 3\,HF + H_2O$ zu (BERLINER, HANN, *J. phys. Chem.* **32**, 1153). — $(O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH)_2Hg$ (H 689). Zur Konstitution vgl. KHARASCH, LOMMEN, JACOBSOHN, *Am. Soc.* **44**, 795, 801. Gibt mit Ammoniumsulfid eine Fällung von Quecksilber(II)-sulfid. Liefert bei der Einw. von Essigsäure oder Quecksilber(II)-acetat in Alkohol 2-Nitro-4-acetoxymercuri-anilin. — Verbindung mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol $C_6H_6O_2N_2 + C_6H_3O_4N_2Cl$ (durch thermische Analyse nachgewiesen). F: ca. 35° (GIUA, MARCELLINO, CURTI, *G.* **50** II, 307). Bildet Eutektika mit 2-Nitro-anilin bei 33,5° und 55 Gew.-% 2-Nitro-anilin und mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol bei 31° und 22 Gew.-% 2-Nitro-anilin. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol (E I 340). Läßt sich aus Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisieren; wird durch Alkohol zersetzt (DIMROTH, BAMBERGER, *A.* **438**, 105).

N-Methyl-2-nitro-anilin, 2-Nitro-methylanilin $C_7H_8O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_3$ (H 689). *B.* Beim Behandeln von N-Methyl-acetanilid mit Salpetersäure (D: 1,5) und etwas Harnstoff in Acetanhydrid unterhalb 10°, 24-stdg. Aufbewahren bei Raumtemperatur und Kochen des Reaktionsprodukts mit 50%iger Schwefelsäure (BRADY, REYNOLDS, *Soc.* **1928**, 199). Beim Erhitzen von p-Toluolsulfonsäure-[N-methyl-2-nitro-anilid] (S. 373) mit Eisessig + konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (USHERWOOD, WHITELEY, *Soc.* **123**, 1085). — Orangefarbene Krystalle (U., W.).

N.N-Dimethyl-2-nitro-anilin, 2-Nitro-dimethylanilin $C_8H_{10}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ (H 690; E I 340). *B.* Die Ausbeute an 2-Nitro-dimethylanilin beim Nitrieren von Dimethylanilin mit Salpeterschwefelsäure (vgl. H 690) wird durch Zusatz von Acetylchlorid erhöht (CHRZASZCZEWSKA, BIALOWNA, *C.* **1926** II, 2968; *Chem. Abstr.* **20** [1926], 1079). — Kp_{24}: 154° (LEY, PFEIFFER, *B.* **54**, 378). D_4^{20}: 1,1794; n_D^{20}: 1,6102 (L., PF.). Absorptionsspektrum in Alkohol zwischen ca. 240 und 500 mμ: L., PF., *B.* **54**, 366. — Gibt beim Behandeln mit Brom in Eisessig bei 60° 4-Brom-2-nitro-dimethylanilin (AITKEN, READE, *Soc.* **1926**, 1897). Liefert bei der Einw. von Jodmonochlorid in Äther bei 15° 4-Jod-2-nitro-dimethylanilin (A., R.). Beim Kochen mit Quecksilber(II)-acetat in verd. Alkohol entsteht 2-Nitro-4-acetoxymercuri-dimethylanilin (KHARASCH, JACOBSOHN, *Am. Soc.* **43**, 1901). — Sulfat. F: 168° (A., R.; vgl. dagegen E I 341). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_8H_{10}O_2N_2 + C_6H_3O_6N_3$. Gelbrote Tafeln. F: 112° (L., PF.). Die Lösung in Chloroform ist gelbrot.

2-Nitro-diphenylamin $C_{12}H_{10}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_5$ (H 690; E I 341). *B.* Durch Kochen von 2-Nitro-acetanilid mit Brombenzol bei Gegenwart von Kaliumcarbonat und wenig Kupfer(I)-jodid und folgendes Verseifen mit warmer konzentrierter Salzsäure (DAVIS, ASHDOWN, *Am. Soc.* **46**, 1053). — Wird durch Natriumdichromat in Eisessig in der Kälte nicht angegriffen, in der Hitze völlig zersetzt (TUCKER, *Soc.* **1926**, 3034). Bei der Einw. von Chrom-

schwefelsäure und Eisessig entsteht N.N'-Bis-[2-nitro-phenyl]-benzidin (T.). Ist gegen Permanganat in siedendem Aceton beständig (T.). — Gibt mit alkoh. Natronlauge eine gelbe, mit alkoh. Ammoniak und alkoh. Natriumcyanid-Lösung eine grüngelbe Färbung (D., A., *Am. Soc.* **46**, 1052).

4'-Brom-2-nitro-diphenylamin $C_{12}H_9O_2N_2Br = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Chlor-1-nitro-benzol mit 4-Brom-anilin und Natriumacetat auf 200° (McCombie, Scarborough, Waters, *Soc.* **1928**, 356). — Rote Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 162° (Manjunath, *J. indian chem. Soc.* **4**, 277; *C.* **1927** II, 1698), 167° (McC., Sc., W.). — Bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid entsteht je nach den Mengenverhältnissen 4'-Brom-2-amino-diphenylamin oder 2-Amino-diphenylamin (McC., Sc., W.).

2-Nitro-triphenylamin $C_{18}H_{14}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(C_6H_5)_2$ (E I 341). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in Alkohol 2-Amino-triphenylamin; bei der elektrolytischen Reduktion in konz. Schwefelsäure entstehen nur hochmolekulare Verbindungen (Piccard, Brewster, *Am. Soc.* **43**, 2631).

N-Benzyliden-2-nitro-anilin, Benzaldehyd-[2-nitro-anil] $C_{13}H_{10}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N{:}CH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Benzaldehyd mit 2-Nitro-anilin ohne Lösungsmittel (Ingold, Piggott, *Soc.* **121**, 2804). — Orangefarbene Nadeln (aus Benzol). F: 118° (I., P.). — Liefert bei mehrwöchigem Aufbewahren mit [3-Nitro-benzyliden]-anilin in Benzol N-[3-Nitro-benzyliden]-2-nitro-anilin und Benzylidenanilin (I., P., *Soc.* **121**, 2801). Gibt mit [4-Nitro-benzyliden]-anilin in Benzol die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. Nr. 3486) (I., P., *Soc.* **121**, 2799).

$O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH\cdot N\cdot C_6H_5$ / $(O_2N)C_6H_4\cdot N — CH\cdot C_6H_5$

N-[3-Nitro-benzyliden]-2-nitro-anilin, 3-Nitro-benzaldehyd-[2-nitro-anil] $C_{13}H_9O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N{:}CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-benzaldehyd mit 2-Nitro-anilin ohne Lösungsmittel (Ingold, Piggott, *Soc.* **121**, 2801). Neben Benzylidenanilin bei mehrwöchigem Aufbewahren von [3-Nitro-benzyliden]-anilin mit N-Benzyliden-2-nitro-anilin in Benzol (I., P.). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 143—145°.

N-[4-Nitro-benzyliden]-2-nitro-anilin, 4-Nitro-benzaldehyd-[2-nitro-anil] $C_{13}H_9O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N{:}CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Nitro-benzaldehyd mit 2-Nitro-anilin ohne Lösungsmittel bis zur Beendigung der Wasserdampf-Entwicklung (Ingold, Piggott, *Soc.* **121**, 2799) oder bei Gegenwart von Zinkchlorid im Rohr auf 115° (King, Lowy, *Am. Soc.* **46**, 759). — Gelbe Nadeln (aus Benzol), F: 118° (I., P.); Tafeln (aus Alkohol + Toluol), F: 169° (K., L.).

N-[2.4-Dinitro-benzyliden]-2-nitro-anilin, 2.4-Dinitro-benzaldehyd-[2-nitro-anil] $C_{13}H_8O_6N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N{:}CH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4-Dinitro-benzaldehyd mit 2-Nitro-anilin in Eisessig (Lowy, Downey, *Am. Soc.* **43**, 347). — Gelbe, lichtempfindliche Nadeln (aus Alkohol, Aceton oder Toluol). F: 174,5°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol, Aceton und Eisessig, unlöslich in Wasser.

3-[2-Nitro-phenylimino]-d-campher $C_{16}H_{18}O_3N_2 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ C{:}N\cdot C_6H_4\cdot NO_2\end{smallmatrix}$. *B.* Beim Behandeln von 3-[2-Nitro-phenylnitrosamino]-d-campher (Syst. Nr. 1873) mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge und Benzol (Forster, Saville, *Soc.* **119**, 794). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 142°. $[\alpha]_D$: +109,4° (Chloroform; c = 1). — Wird durch Essigsäure weniger leicht gespalten als 3-[4-Nitro-phenylimino]-d-campher.

Chinon-[2-nitro-anil]-oxim bzw. **4'-Nitroso-2-nitro-diphenylamin** $C_{12}H_9O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N{:}C_6H_4{:}N\cdot OH$ bzw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO$. *B.* Durch Einw. von Nitrosobenzol auf 2-Nitro-anilin in Alkohol + Eisessig unterhalb 50° unter Lichtausschluß (Charrier, Beretta, *G.* **54**, 979; *R. A. L.* [5] **33** II, 172). Beim Sättigen einer Lösung von N-Nitroso-2-nitro-diphenylamin in Äther mit Chlorwasserstoff bei 0° (Ch., B., *R. A. L.* [5] **33** II, 173). — Granatrote Nadeln (aus Alkohol). F: 175°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter, in Alkalilauge mit orangeroter Farbe. — Liefert bei kurzem Kochen mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig 2.4'-Dinitro-diphenylamin. Beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,2) erhält man 2.4.4'-Trinitro-diphenylamin.

Phenylmalondialdehyd-mono-[2-nitro-anil] bzw. **[2-Nitro-anilinomethylen]-phenylacetaldehyd** $C_{15}H_{12}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N{:}CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CHO$ bzw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH{:}C(C_6H_5)\cdot CHO$. Ist vermutlich ein Gemisch von Isomeren. — *B.* Bei kurzem Kochen von Oxymethylen-phenylacetaldehyd mit 1 Mol 2-Nitro-anilin in konz. Lösung (Rupe, Huber, *Helv.* **10**, 851). — Rote Nadeln (aus Alkohol, Äther oder Chloroform). Schmilzt zwischen 112° und 130°. Löst sich in alkoh. Kalilauge mit dunkelroter Farbe. — Liefert bei der Reduktion mit Eisen und 20%iger Essigsäure oder mit Zinn und konz. Salzsäure in Eisessig die Verbindung $C_6H_4<\begin{smallmatrix}N{=}CH\\ NH\cdot CH\end{smallmatrix}>C\cdot C_6H_5$ (Syst. Nr. 3488) (R., H., *Helv.* **10**, 850). Beim Kochen mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung tritt Farbvertiefung ein.

Oxim $C_{15}H_{13}O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH:N\cdot OH$ bzw. desmotrope Form. Weinrote Blättchen. F: 154° (RUPE, HUBER, *Helv.* 10, 851). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol.

2-Oxo-1.5-bis-[2-nitro-phenylimino]-pentan bzw. **α-Oxy-glutacondialdehyd-bis-[2-nitro-anil]** $C_{17}H_{14}O_5N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ bzw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH:C(OH)\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ bzw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH:CH\cdot CH:C(OH)\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Erwärmen von 2-Nitro-anilin mit Furfurol auf dem Wasserbad (FISCHER, BALLING, ALDINGER, *J. pr.* [2] 100, 107). — Braune Stäbchen oder Tafeln (aus Pyridin + Alkohol). F: 149° (Zers.). Löslich in Pyridin, sehr schwer löslich in den meisten anderen Lösungsmitteln. Gibt mit konz. Mineralsäuren tiefviolette zersetzliche Lösungen. Zersetzt sich ferner beim Erwärmen mit Eisessig.

2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-[2-nitro-anil] $C_{17}H_{12}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Durch Kochen von 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) mit 2-Nitro-anilin in Alkohol (MORGAN, REEVES, *Soc.* 121, 3). — Scharlachrote Tafeln (aus Alkohol). F: 172°. Unlöslich in 10%iger wäßriger Natronlauge. Die Lösungen in alkoh. Natronlauge und in konz. Schwefelsäure sind gelb.

4-Oxy-naphthaldehyd-(1)-[2-nitro-anil] $C_{17}H_{12}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 4-Oxy-naphthaldehyd-(1) mit 2-Nitro-anilin in Alkohol (MORGAN, REEVES, *Soc.* 121, 5). — Rötlichbraunes Pulver (aus 50%iger Essigsäure). F: 150—151°. Leicht löslich in Alkohol. Löslich in 10%iger wäßriger Natronlauge mit orangegelber Farbe; beim Aufbewahren der Lösung erfolgt Spaltung in die Komponenten. Löst sich in alkoh. Natronlauge mit dunkelorangegelber, in konz. Schwefelsäure mit tiefgelber Farbe.

Ameisensäure - [2 - nitro - anilid], 2 - Nitro - formanilid $C_7H_6O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CHO$ (H 691; E I 342). *B.* In mäßiger Ausbeute neben 4-Nitro-formanilid und wenig 3-Nitro-formanilid bei der Einw. der berechneten Menge Salpetersäure (D : 1,42) auf Formanilid in konz. Schwefelsäure bei 20° (ARNALL, LEWIS, *J. Soc. chem. Ind.* 48, 160 T; *C.* 1929 II, 986).

Essigsäure - [2 - nitro - anilid], 2 - Nitro - acetanilid $C_8H_8O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 691; E I 342). *B.* Als einziges Reaktionsprodukt bei der Einw. von Acetanhydrid und Kupfernitrat oder Eisennitrat auf Anilin bei 30—36° (MENKE, *R.* 44, 144) sowie beim Behandeln von 2-Nitro-anilin mit überschüssigem Keten in Äther bei Gegenwart von Chlorwasserstoff (VAN ALPHEN, *R.* 43, 859). Entsteht bei 1-stdg. Kochen von 2-Nitro-anilin mit 4 Mol Acetanhydrid (vgl. E I 342) in einer Ausbeute von 30% neben 65% N.N-Diacetyl-2-nitroanilin (RAIFORD, TAFT, LANKELMA, *Am. Soc.* 46, 2052). Als Hauptprodukt neben geringeren Mengen 4-Nitro-acetanilid und sehr wenig 3-Nitro-acetanilid beim Nitrieren von Acetanilid mit Salpetersäure (D: 1,42) in Acetanhydrid bei 20° (ARNALL, LEWIS, *J. Soc. chem. Ind.* 48, 160 T; *C.* 1929 II, 986), mit Salpetersäure (D: 1,5) in Acetanhydrid + Eisessig, anfangs unter Kühlung mit Kältemischung (FRANZEN, ENGEL, *J. pr.* [2] 102, 171; vgl. H 687 bei 2-Nitro-anilin). — Trennung von 4-Nitro-acetanilid auf Grund der verschiedenen Löslichkeit in wäßrig-alkoholischer Kalilauge: FR., E., *J. pr.* [2] 102, 159.

Dampfdruck bei 100°: 0,117 mm (SIDGWICK, RUBIE, *Soc.* 119, 1023). Schmelzwärme: 5410 cal/Mol (S., R., *Soc.* 119, 1020). Schmelzdiagramme der binären Systeme mit 3-Nitro-acetanilid (Eutektikum bei ca. 77° und 28% 2-Nitro-acetanilid) und 4-Nitro-acetanilid (Eutektikum bei ca. 84° und 13% 2-Nitro-acetanilid): ARNALL, *J. Soc. chem. Ind.* 48, 158 T; *C.* 1929 II, 986. 1 g löst sich bei 0° in 20 cm^3 eines Gemisches von 1 Vol. 50%iger Natronlauge oder Kalilauge + 4 Vol. Wasser + 1 Vol. Alkohol (FRANZEN, HELWERT, *J. pr.* [2] 102, 190, 192). Löslichkeit in Wasser, verd. Essigsäure, verd. Salpetersäure und in einem Gemisch von verd. Essigsäure und Salpetersäure: FR., ENGEL, *J. pr.* [2] 102, 172. Löslichkeitsdiagramme der binären Systeme mit Wasser (kritische Lösungstemperatur: 198°) und Benzol: S., R., *Soc.* 119, 1014, 1015, 1018, 1020. Schmelzdiagramm des ternären Systems mit 3-Nitro-acetanilid und 4-Nitro-acetanilid (ternäres Eutektikum bei 57,5° und 57 Gew.-% 2-Nitro-acetanilid, 29 Gew.-% 3-Nitro-acetanilid und 14 Gew.-% 4-Nitro-acetanilid): AR. — Gibt beim Erwärmen mit Kaliumchlorat und Salzsäure (D: 1,08) Chloranil (DENIS, *Bl. Soc. chim. Belg.* 35, 376; *C.* 1927 I, 721). Beim Kochen mit 25%iger Natronlauge wird die Aminogruppe quantitativ als Ammoniak abgespalten (SEMIGANOWSKI, *Fr.* 72, 27). — Die Stickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl gibt keine brauchbaren Resultate (MARGOSCHES, KRISTEN, *B.* 56, 1947; M., SCHEINOST, *B.* 58, 2235).

N-[2-Nitro-phenyl]-acetamidin $C_8H_9O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge neben 2-Nitro-acetanilid beim Erhitzen von 2-Nitro-anilin-hydrochlorid mit Diacetamid auf 140—145° (BRUNNER, HASLWANTER, *M.* 48, 134). — Hellgelbe Blättchen (aus Petroläther). F: 62°. Schwer löslich in Wasser und Petroläther, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform. Die wäßr. Lösung reagiert alkalisch. — Hydrochlorid $C_8H_9O_2N_3 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 180—190° unter Verkohlung. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Pikrat $C_8H_9O_2N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 198°.

Dichloressigsäure-[2-nitro-anilid] $C_8H_6O_3N_2Cl_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CHCl_2$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Nitro-anilin mit Dichloressigsäure und Phosphorpentoxyd (WHEELER, SMITH, *Am. Soc.* **45**, 1841). Aus N.N'-[β.β-Dichlor-α-oxy-äthyliden]-bis-[2-nitro-anilin] oder der entsprechenden Methoxy- bzw. Äthoxy-Verbindung bei kurzem Erhitzen mit 30%iger Schwefelsäure (WH., S.). — Gelbe Tafeln (aus 70%igem Alkohol). F: 70—72°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Aceton.

N.N'-[β.β-Dichlor-α-oxy-äthyliden]-bis-[2-nitro-anilin] $C_{14}H_{12}O_5N_4Cl_2 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH)_2C(OH)\cdot CHCl_2$. Diese Konstitution kommt der E I 344 als N.N'-[β.β-Dichlor-β-oxy-äthyliden]-bis-[2-nitro-anilin] beschriebenen Verbindung zu (WHEELER, SMITH, *Am. Soc.* **45**, 1839). — Liefert bei kurzem Erhitzen mit 30%iger Schwefelsäure Dichloressigsäure-[2-nitro-anilid].

N.N'-[β.β-Dichlor-α-methoxy-äthyliden]-bis-[2-nitro-anilin] $C_{15}H_{14}O_5N_4Cl_2 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH)_2C(O\cdot CH_3)\cdot CHCl_2$. Diese Konstitution kommt der E I 344 als N.N'-[β.β-Dichlor-β-methoxy-äthyliden]-bis-[2-nitro-anilin] beschriebenen Verbindung zu (WHEELER, SMITH, *Am. Soc.* **45**, 1839). — Liefert bei kurzem Erhitzen mit 30%iger Schwefelsäure Dichloressigsäure-[2-nitro-anilid] und 2-Nitro-anilin.

N.N'-[β.β-Dichlor-α-äthoxy-äthyliden]-bis-[2-nitro-anilin] $C_{16}H_{16}O_5N_4Cl_2 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH)_2C(O\cdot C_2H_5)\cdot CHCl_2$. Diese Konstitution kommt der E I 344 als N.N'-[β.β-Dichlor-β-äthoxy-äthyliden]-bis-[2-nitro-anilin] beschriebenen Verbindung zu (WHEELER, SMITH, *Am. Soc.* **45**, 1839). — Liefert beim Erhitzen mit 30%iger Schwefelsäure Dichloressigsäure-[2-nitro-anilid] und 2-Nitro-anilin.

Essigsäure-[N-methyl-2-nitro-anilid], N-Methyl-2-nitro-acetanilid $C_9H_{10}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von N-Methyl-2-nitro-anilin mit Acetanhydrid und Schwefelsäure (PHILLIPS, *Soc.* **1929**, 2824). — Hellgelbe Krystalle (aus Benzol). F: 70°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, unlöslich in Wasser.

Essigsäure-[N-phenyl-2-nitro-anilid], 2-Nitro-N-acetyl-diphenylamin $C_{14}H_{12}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 2-Nitro-diphenylamin mit Acetanhydrid und Zinkchlorid auf 50° (KEHRMANN, BAUMGARTNER, *Helv.* **9**, 673). — Gelbe Prismen (aus Benzol). F: 134—135°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

N.N-Diacetyl-2-nitro-anilin $C_{10}H_{10}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$ (H 692; E I 342). *B.* Entsteht bei 1-stdg. Kochen von 2-Nitro-anilin mit 4 Mol Acetanhydrid (vgl. E I 342) in einer Ausbeute von 66% neben 30% 2-Nitro-acetanilid (RAIFORD, TAFT, LANKELMA, *Am. Soc.* **46**, 2052).

Propionsäure-[2-nitro-anilid] $C_9H_{10}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$ (H 692). *B.* Neben geringeren Mengen Propionsäure-[4-nitro-anilid] und wenig Propionsäure-[3-nitro-anilid] bei der Einw. der berechneten Menge Salpetersäure (D: 1,42) auf Propionsäure-anilid in Acetanhydrid (ARNALL, LEWIS, *J. Soc. chem. Ind.* 48, 160 T; *C.* **1929** II, 987).

2-Nitro-N-benzoyl-diphenylamin $C_{19}H_{14}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von N-Phenyl-benzimino-[2-nitro-phenyläther] (S. 156) auf 165° (CHAPMAN, *Soc.* **1927**, 1748). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 134°.

N-[2-Nitro-phenyl]-benziminophenyläther $C_{19}H_{14}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C(C_6H_5)\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Phenolnatrium auf Benzoesäure-[2-nitro-phenylimid]-chlorid in Alkohol + Äther in Wasserstoff-Atmosphäre (CHAPMAN, *Soc.* **1927**, 1747). — Prismen (aus Alkohol). F: 67—68°. Leicht löslich in heißem Alkohol. — Zersetzt sich oberhalb 220°.

Benzoesäure-[2-nitro-phenylimid]-chlorid, N-[2-Nitro-phenyl]-benzimidchlorid $C_{13}H_9O_2N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:CCl\cdot C_6H_5$ (H 693; E I 342). Liefert beim Behandeln mit Phenolnatrium in Alkohol + Äther in Wasserstoff-Atmosphäre N-[2-Nitro-phenyl]-benziminophenyläther (s. o.) (CHAPMAN, *Soc.* **1927**, 1747).

Diphenylessigsäure-[2-nitro-anilid] $C_{20}H_{16}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Bei längerem Aufbewahren von 2-Nitro-anilin mit überschüssigem Diphenylketen in Äther + Petroläther (VAN ALPHEN, *R.* **43**, 858). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 188° (korr.). Löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Alkohol, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Pyridin, unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser.

Phthalsäure-mono-[2-nitro-anilid], N-[2-Nitro-phenyl]-phthalamidsäure $C_{14}H_{10}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (H 693; E I 343). *B.* Zur Bildung aus Phthalsäureanhydrid und 2-Nitro-anilin (H 693) vgl. SHERRILL, SCHAEFFER, SHOYER, *Am. Soc.* **50**, 481. Neben N-[2-Nitro-phenyl]-phthalimid bei der Umsetzung von 2-Nitro-anilin mit Phthalylchlorid in Äther unterhalb —6° (SH., SCH., SH., *Am. Soc.* **50**, 478, 483; vgl. a. KUHARA, KOMATSU, NISHIYORI, *Chem. Abstr.* 8 [1914], 2876). — Gelbe Nadeln. F: 149—151° (SH., SCH., SH.).

2-Nitro-carbanilsäure-äthylester, 2-Nitro-phenylurethan $C_9H_{10}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 694). Wird durch rauchende Salpetersäure zu 2.4-Dinitro-carbanilsäure-äthylester nitriert (RYAN, CONNOLLY, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* **17** [1922/24], 130).

2-Nitro-phenylthioharnstoff $C_7H_7O_2N_3S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ (E I 343). Orangefarbene Krystalle. F: 140,5—141,5° (korr.) (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1707), 139—140° (NAUNTON, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 377 T; *C.* **1927** I, 368). Löst sich in heißer konzentrierter Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe (D., G.). — Gibt bei der Einw. von Brom in Chloroform, zuletzt bei Siedetemperatur, das Hydrotribromid des 4-Nitro-2-amino-benzthiazols (Syst. Nr. 4278) (DYSON, HUNTER, MORRIS, *Soc.* **1927**, 1192; H., *Soc.* **1930**, 127 Anm.). — Verhalten als Vulkanisationsbeschleuniger: N.

2-Nitro-phenylisocyanat $C_7H_4O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:CO$ (H 695). *B.* Bei der Einw. von Quecksilberdiphenyl auf 2-Nitro-benzoesäure-bromamid in siedendem Benzol (KHARASCH, *Am. Soc.* **48**, 1893).

2-Nitro-phenylisothiocyanat, 2-Nitro-phenylsenföl $C_7H_4O_2N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:CS$ (E I 343). *B.* Bei der Umsetzung äquimolekularer Mengen 2-Nitro-anilin und Thiophosgen (vgl. E I 343) in Wasser (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1706) oder Chloroform + Wasser (D., HUNTER, MORRIS, *Soc.* **1927**, 1189, 1192). — Färbt sich im Licht grün und wird im Dunkeln wieder gelb (D., G.). F: 73—74° (korr.) (D., G.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe (D., G.).

Oximinoessigsäure-[2-nitro-anilid] $C_8H_7O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Durch Kochen von 2-Nitro-anilin mit Hydroxylamin und Chloralhydrat in Wasser (BORSCHE, WEUSSMANN, FRITZSCHE, *B.* **57**, 1152). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 142°.

N.N'-[β.β-Dichlor-β-oxy-äthyliden]-bis-[2-nitro-anilin] $C_{14}H_{12}O_5N_4Cl_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2CH \cdot CCl_2 \cdot OH$ (E I 344). Wurde von WHEELER, SMITH (*Am. Soc.* **45**, 1839) als N.N'-[β.β-Dichlor-α-oxy-äthyliden]-bis-[2-nitro-anilin] (S. 372) erkannt.

N.N'-[β.β-Dichlor-β-methoxy-äthyliden]-bis-[2-nitro-anilin] $C_{15}H_{14}O_5N_4Cl_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2CH \cdot CCl_2 \cdot O \cdot CH_3$ (E I 344). Wurde von WHEELER, SMITH (*Am. Soc.* **45**, 1839) als N.N'-[β.β-Dichlor-α-methoxy-äthyliden]-bis-[2-nitro-anilin] (S. 372) erkannt.

N.N'-[β.β-Dichlor-β-äthoxy-äthyliden]-bis-[2-nitro-anilin] $C_{16}H_{16}O_5N_4Cl_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2CH \cdot CCl_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ (E I 344). Wurde von WHEELER, SMITH (*Am. Soc.* **45**, 1839) als N.N'-[β.β-Dichlor-α-äthoxy-äthyliden]-bis-[2-nitro-anilin] (S. 372) erkannt.

N-Chlor-2-nitro-acetanilid $C_8H_7O_3N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$ (H 696). Gleichgewichtskonstante der Hydrolyse in 20%iger Essigsäure bei 25°: SOPER, SMITH, *Soc.* **1928**, 140.

N.N-Dichlor-2-nitro-anilin, 2-Nitro-phenyldichloramin $C_6H_4O_2N_2Cl_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NCl_2$. *B.* Durch Behandeln von 2-Nitro-anilin mit unterchloriger Säure in Äther bei 20° (GOLDSCHMIDT, STROHMENGER, *B.* **55**, 2460). — Hellgelbe bis bräunliche Prismen. Schmilzt im vorgewärmten Bad bei 48—50° unter völliger Zersetzung. Leicht löslich in Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Äthylbenzoat, schwer in Alkohol, sehr schwer in Petroläther. — Ist bei —70° längere Zeit haltbar. Färbt sich bei Raumtemperatur dunkel, zerfließt zu einer braunen Masse und verpufft unter Abspaltung von Chlor. Zersetzt sich in Äther allmählich unter Bildung von 4.6-Dichlor-2-nitro-anilin, in siedendem Tetrachlorkohlenstoff unter Bildung von 2.2'-Dinitro-azobenzol. Bei der Einw. von Chlorwasserstoff in Äther bei —20° entsteht 4-Chlor-2-nitro-anilin, bei Gegenwart von unterchloriger Säure 4.6-Dichlor-2-nitro-anilin. Bei der Umsetzung mit Natriumjodid in Äther + Alkohol bei —20° erhält man 4.4'(?)-Dijod-2.2'-dinitro-azobenzol. Setzt aus Kaliumjodid in saurer Lösung 4 Atome Jod in Freiheit. Beim Schütteln mit überschüssiger eiskalter Natriumthiosulfat-Lösung bildet sich 2.2'-Dinitro-azobenzol.

3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-[2-nitro-anilid], N-[3-Nitro-benzolsulfonyl]-2-nitro-anilin $C_{12}H_9O_6N_3S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Neben N.N-Bis-[3-nitro-benzolsulfonyl]-2-nitro-anilin bei der Einw. von 2-Nitro-anilin auf 3-Nitro-benzolsulfochlorid in Pyridin (BELL, *Soc.* **1929**, 2788). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 165°. Etwas leichter löslich in Benzol als N.N-Bis-[3-nitro-benzolsulfonyl]-2-nitro-anilin. — Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-[2.4-dinitro-anilid].

p-Toluolsulfonsäure-[2-nitro-anilid] $C_{13}H_{12}O_4N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Nitro-anilin mit p-Toluolsulfonsäure-chlorid in Pyridin auf dem Wasserbad (USHERWOOD, WHITELEY, *Soc.* **123**, 1084; BELL, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 1129). — Nadeln (aus Alkohol). F: 112—114° (U., WH.), 110° (B., R.). — Liefert beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,42) auf dem Wasserbad p-Toluolsulfonsäure-[2.4-dinitro-anilid] (BELL, *Soc.* **1929**, 2789).

p-Toluolsulfonsäure-[N-methyl-2-nitro-anilid] $C_{14}H_{14}O_4N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von p-Toluolsulfonsäure-[2-nitro-anilid] mit Dimethylsulfat in Natronlauge (USHERWOOD, WHITELEY, *Soc.* **123**, 1085; BELL, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 1129; PHILLIPS, *Soc.* **1929**, 2824). Bei der Einw. von warmer Salpetersäure auf p-Toluolsulfonsäure-methylanilid, neben p-Toluolsulfonsäure-[N-methyl-4-nitro-anilid] (B., R.). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 130—132° (U., WH.), 128—130° (PH.), 126° (B., R.).

N.N-Bis-[3-nitro-benzolsulfonyl]-2-nitro-anilin $C_{18}H_{12}O_{10}N_4S_2$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$. *B.* s. S. 373 bei 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-[2-nitro-anilid]. — Prismen (aus Benzol). F: 179° (BELL, *Soc.* **1929**, 2788). Schwerer löslich in Benzol als 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-[2-nitro-anilid].

N.N-Di-p-toluolsulfonyl-2-nitro-anilin $C_{20}H_{18}O_6N_2S_2$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von N-p-Toluolsulfonsäure-[2-nitro-anilid] mit p-Toluolsulfonsäure-chlorid in Pyridin (BELL, *Soc.* **1929**, 2788). — Prismen (aus Eisessig). F: 191°.

N-Nitroso-2-nitro-diphenylamin, 2-Nitro-diphenylnitrosamin $C_{12}H_9O_3N_3$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot C_6H_5$ (H 697). Beim Sättigen einer äther. Lösung mit Chlorwasserstoff bei 0° entsteht 4'-Nitroso-2-nitro-diphenylamin (CHARRIER, BERETTA, *R. A. L.* [5] **33** II, 173).

[BÄRMANN]

3-Nitro-anilin, m-Nitro-anilin $C_6H_6O_2N_2$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (H 698; E I 345).

Bildung und Darstellung.

B. Durch Reduktion von 1.3-Dinitro-benzol mit der berechneten Menge Wasserstoff in Gegenwart von Palladium-Tierkohle in verd. Alkohol in neutraler wäßrig-alkoholischer Lösung (BRAND, STEINER, *B.* **55**, 883), in Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol (VESELÝ, REIN, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 364; *C.* **1929** II, 1669) oder in Gegenwart von kolloidem Palladium oder Platin in Amylacetat oder Caprinester (PAAL, AMBERGER, D.R.P. 346949; *C.* **1922** II, 1150; *Frdl.* **14**, 1466). Entsteht ferner aus 1.3-Dinitro-benzol beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung in wäßr. Pyridin auf dem Wasserbad (BRADY, DAY, REYNOLDS, *Soc.* **1929**, 2266), beim Erwärmen mit Eisenspänen in Gegenwart von Eisenchlorid oder Natriumchlorid in Wasser auf 100° (LYONS, SMITH, *B.* **60**, 179) oder bei der Einw. von gärender Hefe (NEUBERG, REINFURTH, *Bio. Z.* **138**, 562, 566). Neben überwiegenden Mengen 3-Nitro-benzonitril beim Behandeln von 3-Nitro-benzaldehyd mit Stickstoffwasserstoffsäure in Benzol in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure (SCHMIDT, *Acta Acad. Abo.* **2**, Nr. 7, S. 37; *C.* **1925** I, 1573). Neben 2- und 4-Nitro-anilin bei der Einw. von 1-Nitro-biuret auf Anilin in konz. Schwefelsäure unter Kühlung (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **51**, 1803). — Darstellung aus 1.3-Dinitro-benzol und Natriumhydrosulfid (vgl. H 698): H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 108.

Physikalische Eigenschaften.

Rhombisch pyramidal (vgl. H 698) (HERRMANN, BURAK, *Z. Kr.* **67**, 215). Dimensionen der Elementarzelle: a = 19,23, b = 6,48, c = 5,06 Å, n = 4 (HE., BU.). Härte: REIS, ZIMMERMANN, *Ph. Ch.* **102**, 334. F: 114,6° (SIDGWICK, RUBIE, *Soc.* **119**, 1016), 113,8° (JEFREMOW, Ж. **59**, 396), 112,5° (korr.) (BERLINER, MAY, *Am. Soc.* **47**, 2351). Siedet bei raschem Erhitzen gegen 305—307° unter starker Zersetzung (BER., MAY). Dampfdruck bei 100°: 0,159 mm (S., R., *Soc.* **119**, 1023); zwischen 170° (11,2 mm) und 270° (304,2 mm): BER., MAY. Molekularwärme von festem 3-Nitroanilin zwischen 110,3° K (17,5 cal) und 343,7° K (48,5 cal): ANDREWS, *Am. Soc.* **48**, 1292; von festem 3-Nitro-anilin zwischen 25° (40,2 cal) und dem Schmelzpunkt (58,5 cal) und von flüssigem 3-Nitro-anilin zwischen dem Schmelzpunkt (63,1 cal) und 210°: A., LYNN, JOHNSTON, *Am. Soc.* **48**, 1286. Schmelzwärme: 5660 cal/Mol (A., LYNN, JO.). Dipolmoment (Benzollösung): 4,72 D (mit M_∞) (HÖJENDAHL, *Phys. Z.* **30**, 394; *C.* **1929** II, 1898). Zeigt pyroelektrische Eigenschaften (HE., BU., *Z. Kr.* **67**, 215).

Löslichkeit (g in 100 g Lösungsmittel) s. Tabelle 1. Löslichkeit in Wasser (g in 100 g Lösung) zwischen 0° (0,030) und 83,4° (1,21): WALTON, FINZEL, *Am. Soc.* **50**, 1509; zwischen 83,4° (1,70) und 186,1° (50,57): SIDGWICK, RUBIE, *Soc.* **119**, 1018. Kritische Lösungstemperatur in Wasser: 187,5° (SI., RU., *Soc.* **119**, 1018). Löslichkeit in Benzol (g in 100 g Lösung) zwischen 38,2° (4,42)

Tabelle 1. Löslichkeit von 3-Nitro-anilin (g in 100 g Lösungsmittel).

Temperatur °	Chloroform	Benzol	m-Xylol	p-Cymol	Alkohol	Wasser
0	1,4¹)	—	—	—	4,1¹)	—
15	—	—	1,74²)	—	—	—
25	3,2¹)	2,7¹)	—	—	7,8¹)	0,09¹)
—	—	—	—	—	—	0,0893³)
30	—	—	—	1,36⁴)	—	—
40	6,1¹)	5,1¹)	—	—	—	0,18¹)

¹) COLLETT, JOHNSTON, *J. phys. Chem.* **30**, 73. — ²) CHAPAS, *C. r.* **172**, 539. — ³) KRUYT, ROBINSON, *Versl. Akad. Amsterdam* **35**, 815; *C.* **1927** I, 1117 (g in 100 cm³ Lösungsmittel). — ⁴) WHEELER, *Am. Soc.* **42**, 1844.

und 110,3° (96,37): SI., RU.; vgl. a. COLLETT, JOHNSTON, *J. phys. Chem.* **30**, 75. Löslichkeit in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Alkohol, Äther, Aceton und Äthylacetat bei verschiedenen Temperaturen: C., J., *J. phys. Chem.* **30**, 75. Zusammenfassende Angaben über die Löslichkeit von 3-Nitro-anilin s. A. SEIDELL, Solubilities of organic compounds, 3. Aufl., Bd. II [New York 1941], S. 400—403. Einfluß verschiedener anorganischer Salze auf die Löslichkeit in Wasser: KRUYT, ROBINSON, *Versl. Akad. Amsterdam* **35**, 815; *C.* **1927** I, 1117. Schmelzdiagramme binärer Systeme, die Eutektika aufweisen, s. in Tabelle 2; Systeme, in denen

Tabelle 2. Schmelzdiagramme binärer Systeme.

Komponente	Schmelzpunkt des Eutektikums °	3-Nitro-anilin in	
		Mol-%	Gew.-%
1.2-Dinitro-benzol [1])	81,2	50	—
1.3-Dinitro-benzol [1])	61	36,9	—
1.4-Dinitro-benzol [1])	97,1	74,6	—
4-Chlor-1.3-dinitro-benzol [2])	34,3	—	52
d-Campher [3])	49,5	31,4	—
Dianisalaceton [4])	86	40	—
N-Nitro-N-methyl-2.4.6-trinitro-anilin [5])	78,3	55,3	—

[1]) JOHNSTON, JONES, *J. phys. Chem.* **32**, 594. — [2]) GIUA, MARCELLINO, CURTI, *G.* **50** II, 308. — [3]) JEFREMOW, *Izv. ross. Akad.* [6] **13** [1919], 768; *C.* **1925** II, 524. — [4]) PFEIFFER, *A.* **440**, 249, 263. — [5]) JEF., TICHOMIROWA, *Izv. fiz.-chim. Anal.* **3**, 282; *C.* **1927** I, 2628; vgl. JAMES, JONES, LEWIS, *Soc.* **117**, 1279.

additionelle Verbindungen auftreten, s. S. 376. Schmelzdiagramme der binären Systeme mit 2- und 4-Nitro-anilin und des ternären Systems mit 2- und 4-Nitro-anilin: KOHMAN, *J. phys. Chem.* **29**, 1049; der binären Systeme mit Acetanilid und mit N-Allyl-N'-phenyl-thioharnstoff: SCHISCHOKIN, *Z. anorg. Ch.* **181**, 142, 149; mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon und mit Bis-[4-dimethylamino-benzyliden]-aceton: PFEIFFER, *A.* **440**, 279, 284. Dichte von binären Gemischen mit Methanol und Aceton: BURROWS, JAMES, *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **59**, 228; *C.* **1927** II, 894. Adsorption an Tierkohle aus wäßr. Lösung: SCHILOW, NEKRASSOW, *Ph. Ch.* **130**, 69; Ж. **60**, 108. Molekulare Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: KUHN, WASSERMANN, *Helv.* **11**, 30.

Chemisches und pharmakologisches Verhalten.

Liefert bei der trockenen Destillation in Gegenwart von Aluminiumpulver im Wasserstoff- oder Kohlendioxyd-Strom bei 500—540° als Hauptprodukt Anilin, neben Benzol und m-Phenylendiamin (RAY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* **5**, 105; *C.* **1928** I, 2370). Gibt beim Erwärmen mit Kaliumchlorat und Salzsäure (D: 1,08) Chloranil (DENIS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **35**, 376; *C.* **1927** I, 721). Bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in Äther erhält man m-Phenylendiamin (CUSMANO, *Ann. Chim. applic.* **12** [1919], 129). m-Phenylendiamin entsteht auch beim Kochen mit Eisenpulver in Gegenwart von Magnesiumchlorid in Wasser oder Aceton (MICEWICZ, *Roczniki Chem.* 8, 50; *C.* **1928** II, 441). Einfluß von anorganischen Chloriden (KCl, $BaCl_2$, $CdCl_2$), Schwefelsäure und Benzolsulfonsäure auf die Geschwindigkeit der Reduktion durch Zinn(II)-chlorid und Salzsäure bei 25° (vgl. H 699): GOLDSCHMIDT, STORM, HASSEL, *Ph. Ch.* **100**, 199. Wird von Hydrazin in Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat in siedender alkoholischer Kalilauge zu 3.3'-Diamino-azoxybenzol, in siedender methylalkoholischer Kalilauge zu m-Phenylendiamin und wenig 3.3'-Diamino-azoxybenzol reduziert (BUSCH, SCHULZ, *B.* **62**, 1465). Liefert beim Behandeln mit unterchloriger Säure in Äther bei —20° N.N-Dichlor-3-nitro-anilin (GOLDSCHMIDT, STROHMENGER, *B.* **55**, 2462). Bei längerer Einw. von stark konzentrierter Salzsäure und 2,3%igem Wasserstoffperoxyd bildet sich x-Dichlor-3-nitro-anilin (F: 79—80°) (LEULIER, *Bl.* [4] **35**, 1326). Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung: FRANCIS, HILL, JOHNSTON, *Am. Soc.* **47**, 2220, 2229; FR., *Am. Soc.* **47**, 2595; **48**, 1634; vgl. a. FR., HILL, *Am. Soc.* **46**, 2505. Einw. von Stickoxyden: VARMA, KRISHNAMURTHY, *J. indian chem. Soc.* **3**, 325; *C.* **1927** I, 1433; vgl. RINKES, *R.* **46**, 506. Liefert mit Stickstofftetroxyd in Benzol je nach den Bedingungen wechselnde Mengen 3.3'-Dinitro-diazoaminobenzol und 3-Nitro-benzoldiazoniumnitrat (HOUSTON, JOHNSON, *Am. Soc.* **47**, 3014, 3016). Zur Geschwindigkeit der Diazotierung in salzsaurer Lösung (E I 345) vgl. noch BÖESEKEN, BRANDSMA, SCHOUTISSEN, *Versl. Akad. Amsterdam* **28**, 949; *C.* **1920** III, 617. Zur Wärmetönung dieser Reaktion (E I 345) vgl. noch SWIETOSLAWSKI, *Roczniki Chem.* **5**, 229; *C.* **1926** II, 2882. Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von etwas Jod

auf 150° geringe Mengen 5-Nitro-anilin-sulfonsäure-(2) (RÂY, DEY, *Soc.* **117**, 1407). Gibt mit ca. 1 Mol Quecksilber(II)-acetat bei kurzem Behandeln in verd. Alkohol bei Raumtemperatur eine Additionsverbindung (s. u.), beim Erwärmen 3-Nitro-4-acetoxymercuri-anilin (Syst. Nr. 2355); beim Kochen mit ca. 2 Mol Quecksilber(II)-acetat erhält man 3-Nitro-2.4-bis-acetoxymercuri-anilin (KHARASCH, LOMMEN, JACOBSOHN, *Am. Soc.* **44**, 803; vgl. ALBERT, SCHNEIDER, *A.* **465**, 266, 271).

Beim Behandeln von 3-Nitro-anilin mit Nitrosobenzol in Eisessig bildet sich 3-Nitro-azobenzol (CHARRIER, BERETTA, *G.* **54**, 980). Liefert beim Erhitzen mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol auf 140—180° 2.4.3'-Trinitro-diphenylamin (GIUA, MARCELLINO, CURTI, *G.* **50** II, 308). Geschwindigkeit der Umsetzung mit 4-Chlor-1-nitro-benzol, 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und 2-Chlor-1.3.5-trinitro-benzol in Alkohol bei 7° und 81,8°: LINKE, *B.* **56**, 851; mit Benzylchlorid in Methanol bei 45°: PEACOCK, *Soc.* **127**, 2179; vgl. P., *Soc.* **1935**, 16. Reagiert mit 1 Mol Chloral ohne Lösungsmittel oder in Äther unter Bildung von N-[β.β.β-Trichlor-α-oxy-äthyl]-3-nitro-anilin (S. 378) (WHEELER, SMITH, *Am. Soc.* **43**, 942). Beim Kochen mit Chloralhydrat und Hydroxylamin in Wasser entsteht Oximinoessigsäure-[3-nitro-anilid] (S. 382) (BORSCHE, WEUSSMANN, FRITZSCHE, *B.* **57**, 1152). Liefert bei längerem Kochen mit Harnstoff in stark verdünnter Salzsäure N.N'-Bis-[3-nitro-phenyl]-harnstoff (LOH, DEHN, *Am. Soc.* 48, 2958). Beim Erhitzen mit Allophansäureäthylester in Petroleum auf 125° entsteht γ-[3-Nitro-phenyl]-allophansäure-äthylester (S. 381); beim Erhitzen auf 145° entsteht 1.5-Bis-[3-nitro-phenyl]-biuret (S. 381); bei höherer Temperatur erhält man 3-Nitro-phenylharnstoff[1]) und N.N'-Bis-[3-nitro-phenyl]-harnstoff[1]) (DAINS, WERTHEIM, *Am. Soc.* **42**, 2306). Gibt beim Erhitzen mit 1-Amino-anthrachinon oder 2-Amino-anthrachinon in konz. Schwefelsäure auf ca. 200° blaugraue bis schwarze Küpenfarbstoffe (BUCHERER, MAKI, *B.* **60**, 2069, 2073, 2077). Liefert mit Furfurol in siedendem Alkohol α-Oxy-glutacondialdehyd-bis-[3-nitro-anil] (S. 379) (FISCHER, BALLING, ALDINGER, *J. pr.* [2] **100**, 109).

Pharmakologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 825. Schädigende Wirkung auf Pflanzen: MOORE, CAMPBELL, *J. agric. Res.* 28 [1924], 402.

Verwendung, Analytisches, Salze und additionelle Verbindungen.

Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 392077; *C.* **1924** I, 2906; *Frdl.* **14**, 1039.

Bestimmung durch Titration mit Kaliumbromid + Kaliumbromat in verd. Salzsäure: DAY, TAGGART, *Ind. eng. Chem.* **20**, 547; *C.* **1928** II, 88. Titrimetrische Bestimmung durch Reduktion mit überschüssigem Titan(III)-chlorid in siedender Schwefelsäure und Rücktitration mit Ammoniumeisen(III)-sulfat in Gegenwart von Ammoniumrhodanid: ENGLISH, *J. ind. eng. Chem.* **12**, 996; *C.* **1921** II, 623; die Titration läßt sich bei Raumtemperatur durchführen, wenn ein nur geringer Überschuß von Titan(III)-chlorid in salzsaurer Lösung in Gegenwart von Natriumcitrat angewandt wird (KOLTHOFF, ROBINSON, *R.* **45**, 171, 174). Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl: MARGOSCHES, KRISTEN, *B.* **56**, 1947.

$C_6H_6O_2N_2 + 3\,HF + H_2O$. Das H 700 beschriebene Salz hat die Zusammensetzung $C_6H_6O_2N_2 + 4\,HF$ (BERLINER, HANN, *J. phys. Chem.* **32**, 1153). — $C_6H_6O_2N_2 + 4\,HF$. Krystalle (aus wäßr. Fluorwasserstoffsäure). F: 207—209° (korr.) (B., H., *J. phys. Chem.* **32**, 1144). — Verbindung mit Quecksilber(II)-acetat $C_6H_6O_2N_2 + Hg(C_2H_3O_2)_2$. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. KHARASCH, LOMMEN, JACOBSOHN, *Am. Soc.* **44**, 795, 803. *B.* Aus 3-Nitro-anilin und Quecksilber(II)-acetat in verd. Alkohol (K., L., J.). Gelblich. Zersetzt sich bei der Einw. von Alkohol oder Wasser unter Bildung einer roten Verbindung. Gibt mit Ammoniumsulfid einen Niederschlag von Quecksilber(II)-sulfid. — Salz der Uranyltrisalicylsäure $C_6H_6O_2N_2 + H[UO_2(C_7H_5O_3)_3]$. Blaßgelbe Tafeln (WEINLAND, HAGER, *Z. anorg. Ch.* **160**, 204). Löslich in Methanol, weniger löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — Salze des 2.4.6-Trinitro-resorcins (Styphnate) (vgl. H 700): $2C_6H_6O_2N_2 + C_6H_3O_8N_3$. Durch thermische Analyse nachgewiesen; entsteht auch durch Krystallisation der Komponenten aus Alkohol + Äthylacetat (JEFREMOW, Ж. **59**, 396, 403; *C.* **1928** I, 188). Hellgelbe Nadeln. F: ca. 140° (Zers.). — $C_6H_6O_2N_2 + C_6H_3O_8N_3$. Durch thermische Analyse nachgewiesen; entsteht auch durch Krystallisation der Komponenten aus Alkohol + Äthylacetat (JEF.). Gelbe Nadeln. F: 156,6°. — Schmelzdiagramme der beiden Salze mit 3-Nitro-anilin (Eutektika bei 140,2° bzw. 98,6° und 17,7 bzw. 76,4 Mol-% 3-Nitro-anilin): JEF. — Salz der Benzolsulfonsäure. Gelbe Tafeln. F: 236° (Zers.). 100 g gesättigte wäßrige Lösung enthalten bei 15° 3,85 g Salz (KEYWORTH, *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 341 T; *C.* **1925** I, 486). — Salz der Naphthalin-sulfonsäure-(1). Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 261°. 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 15° 0,15 g Salz (FORSTER, KEYWORTH, *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 302 T; *C.* **1924** II, 2582). — Salz der Naphthalin-sulfonsäure-(2). Gelbliche Nadeln

[1]) Die Schmelzpunktsangabe für diese Verbindung dürfte wohl auf einem Druckfehler beruhen.

(aus Wasser). F: 260°. 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 15° 0,19 g Salz (F., KEY., *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 302 T; *C.* **1924** II, 2582). — Salz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6). Gelbliche Nadeln. F: 299° (Zers.) (F., KEY., *J. Soc. chem. Ind.* **46** [1927], 29 T). Bei 18° lösen sich 1,44 g in 100 g Wasser.

N-Methyl-3-nitro-anilin, 3-Nitro-methylanilin $C_7H_8O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3$ (H 700). *B.* Beim Eintragen von Harnstoff in eine Lösung von Methyl-[3-nitro-phenyl]-nitrosamin in 62%iger Schwefelsäure bei 50° und folgenden Erhitzen auf 100° (MACMILLAN, READE, *Soc.* **1929**, 586). — Krystalle (aus Ligroin). F: 67,5°. — Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung: FRANCIS, *Am. Soc.* **47**, 2595; **48**, 1634.

N.N-Dimethyl-3-nitro-anilin, 3-Nitro-dimethylanilin $C_8H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ (H 701; E I 345). *Darst.* aus Dimethylanilin durch Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure (vgl. H 701): FITCH, *Org. Synth.* **27** [1947], 62. — Über die Existenz einer orangegelben und einer roten Modifikation vgl. FORSTER, COULSON, *Soc.* **121**, 1997. F: 66° (SWANN, *Soc.* **117**, 2). — Liefert bei der Oxydation mit Caroscher Säure in annähernd neutraler Lösung bei 10° 3-Nitro-dimethylanilinoxyd (JONES, HARTSHORN, *Am. Soc.* **46**, 1853). Gibt beim Behandeln mit Bromwasser 4-Brom-3-nitro-dimethylanilin (FOR., C., *Soc.* **121**, 1994). Zur Einw. von Natriumnitrit in verd. Salzsäure (E I 346) vgl. a. MACMILLAN, READE, *Soc.* **1929**, 2865; bei 17° bildet sich nur Methyl-[3-nitro-phenyl]-nitrosamin (MACM., REA.). Diese Verbindung erhält man auch beim Erhitzen mit Tetranitromethan in Eisessig + Alkohol im Rohr auf 100° (SCHMIDT, SCHUMACHER, *B.* **54**, 1419; SCHMIDT, D.R.P. 370081; *C.* **1923** II, 996; *Frdl.* **14**, 347). 3-Nitro-dimethylanilin liefert bei der Einw. von 20%iger Salpetersäure 3.4-Dinitro-dimethylanilin (SW., *Soc.* **117**, 3). Beim Behandeln mit Salpetersäure in 60%iger Schwefelsäure bei 20° erhält man ein Gemisch von 3.4-Dinitro-dimethylanilin, 2.5-Dinitro-dimethylanilin und 2.4.5-Trinitro-dimethylanilin (SW., *Soc.* **117**, 2; vgl. VAN ROMBURGH, *Versl. Akad. Amsterdam* **32**, 335; *C.* **1923** III, 836; HODGSON, SMITH, *Soc.* **1931**, 1508). Beim Erwärmen mit 70%iger Salpetersäure auf 40° bilden sich 2.3.4-Trinitro-dimethylanilin und 2.4.5-Trinitro-dimethylanilin (FOR., C., *Soc.* **121**, 1988, 1993; VAN RO., *Versl. Akad. Amsterdam* **33**, 331 Anm. 2; *C.* **1924** II, 626). Nitriert man mit ca. 65%iger, salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure, so erhält man neben 2.4.5-Trinitro-dimethylanilin geringe Mengen Methyl-[2.5-dinitro-phenyl]-nitrosamin (SMIT, *Versl. Akad. Amsterdam* **28**, 157, 158; *C.* **1920** I, 752). Beim Kochen mit Quecksilber(II)-acetat in verd. Alkohol erhält man 3-Nitro-4-acetoxymercuri-dimethylanilin (KHARASCH, JACOBSOHN, *Am. Soc.* **43**, 1901). — Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl: MARGOSCHES, KRISTEN, *B.* **56**, 1948.

3-Nitro-dimethylanilinoxyd $C_8H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2{:}O$. *B.* Bei der Einw. einer annähernd neutralen Lösung von Caroscher Säure auf 3-Nitro-dimethylanilin bei 10° (JONES, HARTSHORN, *Am. Soc.* **46**, 1853). — Nicht rein erhaltene, bräunliche Krystalle von isonitrilartigem Geruch, die an der Luft zerfließen. Schmilzt zwischen 152° und 155°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Zersetzt sich im Vakuum bei ca. 140° unter Bildung von 3-Nitro-dimethylanilin. Spaltet beim Erhitzen an der Luft Formaldehyd ab. Liefert bei der Einw. von Methyljodid Trimethyl-[3-nitro-phenyl]-ammoniumjodid und -perjodid (s. u.) — Hydrochlorid $C_8H_{10}O_3N_2 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Verfärbt sich oberhalb 140° und zersetzt sich bei 157—158°. Scheidet aus Kaliumjodid-Lösung Jod ab. — Hydrojodid. Unbeständig. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 141—142°.

Trimethyl-[3-nitro-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_9H_{14}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ (H 701; E I 346). *B.* Das Jodid entsteht beim Behandeln von 3-Nitro-dimethylanilin oder 3-Nitro-dimethylanilinoxyd mit Methyljodid (JONES, HARTSHORN, *Am. Soc.* **46**, 1854). — Jodid $C_9H_{13}O_2N_2 \cdot I$. Gelbe Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich gegen 200°; die Zersetzungstemperatur ist von der Art des Erhitzens abhängig. — Perjodid $C_9H_{13}O_2N_2 \cdot I + I_2$. *B.* s. o. im Artikel 3-Nitro-dimethylanilinoxyd. Entsteht auch aus dem Jodid und Jod in Aceton + Tetrachlorkohlenstoff (J., H.). Bronzefarbene Tafeln (aus Aceton + Tetrachlorkohlenstoff). F: 144—145°. Leicht löslich in Aceton.

3-Nitro-diphenylamin $C_{12}H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 702). Rötlichbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 110—112° (DAVIS, ASHDOWN, *Am. Soc.* **46**, 1053).

3-Nitro-triphenylamin $C_{18}H_{14}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(C_6H_5)_2$ (E I 346). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig + absol. Alkohol 3-Amino-triphenylamin; bei der elektrolytischen Reduktion in konz. Schwefelsäure entstehe nur hochmolekulare Verbindungen (PICCARD, BREWSTER, *Am. Soc.* **43**, 2630).

N-[β-Oxy-äthyl]-3-nitro-anilin $C_8H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. F: 41° (aus Äther) (SAUNDERS, *Soc.* **121**, 2675). — Liefert beim Behandeln mit Chlorsulfonsäure in Tetrachloräthan β-[3-Nitro-anilino]-äthylschwefelsäure (s. u.).

β-[3-Nitro-anilino]-äthylschwefelsäure $C_8H_{10}O_6N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_3H$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 203° (Zers.) (SAUNDERS,

Soc. **121**, 2674). Die Lösung in Alkalilauge ist orange. — 3-Nitro-anilinsalz $C_6H_6O_2N_2 + C_8H_{10}O_6N_2S$. Blaßgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 206°. Beständig gegen Säuren.

N-[γ-Chlor-β-oxy-propyl]-3-nitro-anilin $C_9H_{11}O_3N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Nitro-anilin mit Epichlorhydrin in Alkohol (FOURNEAU, RAÑEDO, *An. Soc. españ.* **18**, 138; *C.* **1921** III, 781). — F: 67°.

N-[β.β.β-Trichlor-α-oxy-äthyl]-3-nitro-anilin $C_8H_7O_3N_2Cl_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen 3-Nitro-anilin und Chloral ohne Lösungsmittel oder in Äther (WHEELER, SMITH, *Am. Soc.* **43**, 942). — Sirup. Erstarrt nicht bei —10°. — Liefert beim Aufbewahren, schneller beim Erhitzen auf 100° N.N'-[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-bis-[3-nitro-anilin] vom Schmelzpunkt 130° (s. u.). Wird durch starke Säuren und Basen zersetzt.

N-[β.β.β-Trichlor-α-methoxy-äthyl]-3-nitro-anilin $C_9H_9O_3N_2Cl_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CCl_3$. *B.* Beim Erwärmen von N-[β.β.β-Trichlor-α-oxy-äthyl]-3-nitro-anilin mit Methanol (WHEELER, SMITH, *Am. Soc.* **43**, 943). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 108—109°. Löslich in Benzol, Methanol, Alkohol, Äther und Aceton, unlöslich in Ligroin und Wasser. Unlöslich in verd. Säuren und Alkalien. — Wird durch Wasser, verd. Natronlauge oder konz. Salzsäure beim Kochen zersetzt.

N-[β.β.β-Trichlor-α-äthoxy-äthyl]-3-nitro-anilin $C_{10}H_{11}O_3N_2Cl_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CCl_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (WHEELER, SMITH, *Am. Soc.* **43**, 943). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 90°.

N-[β.β.β-Trichlor-α-propyloxy-äthyl]-3-nitro-anilin $C_{11}H_{13}O_3N_2Cl_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(O \cdot CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CCl_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (WHEELER, SMITH, *Am. Soc.* **43**, 943). — Sirup. Erstarrt nicht bei —10°.

N-[β.β.β-Trichlor-α-butyloxy-äthyl]-3-nitro-anilin $C_{12}H_{15}O_3N_2Cl_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CCl_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (WHEELER, SMITH, *Am. Soc.* **43**, 943). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 70°.

N-[β.β.β-Trichlor-α-isoamyloxy-äthyl]-3-nitro-anilin $C_{13}H_{17}O_3N_2Cl_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(O \cdot C_5H_{11}) \cdot CCl_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (WHEELER, SMITH, *Am. Soc.* **43**, 944). — Charakteristisch riechende Tafeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 90°.

N.N'-[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-bis-[3-nitro-anilin] vom Schmelzpunkt 130° $C_{14}H_{11}O_4N_4Cl_3 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2CH \cdot CCl_3$[1]. *B.* Aus N-[β.β.β-Trichlor-α-oxy-äthyl]-3-nitro-anilin beim Aufbewahren oder schneller beim Erhitzen auf 100° (WHEELER, SMITH, *Am. Soc.* **43**, 941, 942). — Orangegelbe Tafeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 130°.

N-Benzyliden-3-nitro-anilin, Benzaldehyd-[3-nitro-anil] $C_{13}H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5$ (H 702; E I 346). *B.* In sehr geringer Menge neben überwiegenden Mengen Benzaldehyd-[4-nitro-anil] und wenig Benzaldehyd-[2-nitro-anil] bei der Einw. der berechneten Menge Salpetersäure (D: 1,42) auf Benzaldehyd-anil in konz. Schwefelsäure bei 20° (ARNALL, LEWIS, *J. Soc. chem. Ind.* 48, 160 T; *C.* **1929** II, 987). — F: 72,5—73° (FLÜRSCHEIM, HOLMES, *Soc.* **1928**, 2237). — Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) in Schwefelsäure (4—5% SO_3) bei 10° ca. 87 Mol-% N-[3-Nitro-benzyliden]-3-nitro-anilin und ca. 13 Mol-% eines Gemisches von N-[2-Nitro-benzyliden]-3-nitro-anilin und N-[4-Nitro-benzyliden]-3-nitro-anilin (F., H., *Soc.* **1928**, 2231, 2241; vgl. BAKER, INGOLD, *Soc.* **1930**, 431). Beim Aufbewahren mit [3-Nitro-benzyliden]-anilin in Benzol entstehen N-[3-Nitro-benzyliden]-3-nitro-anilin und Benzyliden-anilin; reagiert analog mit [4-Nitro-benzyliden]-anilin (INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* **121**, 2802). Gibt mit N-[4-Oxy-benzyliden]-anilin in Äthylbenzoat die Verbindung

$$\begin{matrix} HO \cdot C_6H_4 \cdot HC - N \cdot C_6H_5 \\ | \qquad | \\ O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N - CH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

(Syst. Nr. 3512) (I., P., *Soc.* **121**, 2798). — $C_{13}H_{10}O_2N_2 + HCl$ (F., H.).

N-[3-Nitro-benzyliden]-3-nitro-anilin, 3-Nitro-benzaldehyd-[3-nitro-anil] $C_{13}H_9O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (H 702; E I 346). *B.* Als Hauptprodukt bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) in Schwefelsäure (4—5% SO_3) auf N-Benzyliden-3-nitro-anilin (FLÜRSCHEIM, HOLMES, *Soc.* **1928**, 2231, 2241). Neben Benzylidenanilin beim Aufbewahren von N-[3-Nitro-benzyliden]-anilin mit N-Benzyliden-3-nitro-anilin in Benzol (INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* **121**, 2802). — Gelbbraune Nadeln (aus Benzol). F: 160° (F., H.), 158° (I., P.).

N-[4-Nitro-benzyliden]-3-nitro-anilin, 4-Nitro-benzaldehyd-[3-nitro-anil] $C_{13}H_9O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen 4-Nitro-benzaldehyd und 3-Nitro-anilin (LOWY, KING, *Am. Soc.* **43**, 627; INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* **121**, 2802). Neben Benzylidenanilin beim Aufbewahren von N-[4-Nitro-benzyliden]-anilin mit N-Benzyliden-3-nitro-anilin (I., P.). — Gelbe bis orangefarbene Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff, Alkohol,

[1]) Die Isomerie mit der H 702 beschriebenen Verbindung vom Schmelzpunkt 212° ist nicht aufgeklärt.

Aceton oder Eisessig). F: 154—155° (I., P.), 152° (L., K.). Löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol, Aceton und Eisessig, unlöslich in Wasser. — Wird durch verd. Salzsäure in die Komponenten gespalten.

N-[2.4-Dinitro-benzyliden]-3-nitro-anilin, 2.4-Dinitro-benzaldehyd-[3-nitro-anil] $C_{13}H_8O_6N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen 2.4-Dinitro-benzaldehyd und 3-Nitro-anilin in 95%igem Alkohol (LOWY, DOWNEY, *Am. Soc.* **43**, 347). — Gelbe, lichtempfindliche Nadeln (aus Alkohol, Aceton oder Toluol). F: 138°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol, Aceton und Eisessig, unlöslich in Wasser. — Wird durch Salzsäure in die Komponenten gespalten.

2.4-Dinitro-benzaldoxim-N-[3-nitro-phenyläther] $C_{13}H_8O_7N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Durch Kondensation von 3-Nitroso-1-nitro-benzol mit 2.4-Dinitro-benzylchlorid in methylalkoholischer Kalilauge (BARROW, GRIFFITHS, BLOOM, *Soc.* **121**, 1716). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol + Pyridin). F: 225°.

1.5-Dichlor-anthron-(9)-[3-nitro-anil] bzw. **1.5-Dichlor-9-[3-nitro-anilino]-anthracen** $C_{20}H_{12}O_2N_2Cl_2$, Formel I bzw. II. *B.* Beim Erwärmen von 1.5-Dichlor-anthracen-dibromid-(9.10) mit 3-Nitro-anilin in Toluol auf dem Wasserbad (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *R.* **44**, 823). In geringer Menge beim Kochen von N.N′-[1.5-Dichlor-9.10-dihydro-anthrylen-(9.10)]-bis-pyridiniumbromid mit 3-Nitro-anilin in Alkohol (B., C., M.). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 268°.

I. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N$ Cl CH₂ Cl   II. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH$ Cl Cl

Phenylmalondialdehyd-mono-[3-nitro-anil] bzw. **[3-Nitro-anilinomethylen]-phenylacetaldehyd** $C_{15}H_{12}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CHO$ bzw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CHO$. *B.* Bei kurzem Kochen äquimolekularer Mengen Oxymethylen-phenylacetaldehyd (E II 7, 613) und 3-Nitro-anilin in wenig Alkohol (RUPE, HUBER, *Helv.* **10**, 852). — Existiert in 2 Formen: Gelbe Schuppen (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 152°; löslich in Chloroform, Äther und heißem Alkohol. Hellgelbe Nadeln (aus Benzol) vom Schmelzpunkt 165—166°. Schwer löslich in alkoh. Kalilauge mit schwach orangeroter Farbe. Gibt mit ammoniakalischer Silberlösung ein nicht rein erhaltenes Silbersalz.

Phenylmalondialdehyd-bis-[3-nitro-anil] bzw. **[3-Nitro-anilinomethylen]-phenylacetaldehyd-[3-nitro-anil]** $C_{21}H_{16}O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ bzw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Bei kurzem Kochen von 1 Mol Methoxymethylen-phenylacetaldehyd (E II 8, 152) mit 2 Mol 3-Nitro-anilin in Alkohol (RUPE, HUBER, *Helv.* **10**, 855). — Bräunliche Krystalle (aus Alkohol). F: 174°. Löslich in heißem Alkohol. Unlöslich in Alkalilauge.

Semicarbazon des [3-Nitro-anilinomethylen]-phenylacetaldehyds $C_{16}H_{15}O_3N_5 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ bzw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Rote Krystalle (aus Alkohol). F: 194° (RUPE, HUBER, *Helv.* **10**, 852). Schwer löslich in Benzol, Alkohol und Äther.

2-Oxo-1.5-bis-[3-nitro-phenylimino]-pentan bzw. **α-Oxy-glutacondialdehyd-bis-[3-nitro-anil]** $C_{17}H_{14}O_5N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ bzw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH_2 \cdot CH:C(OH) \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ bzw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH:CH \cdot CH:C(OH) \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Kochen von Furfurol mit 3-Nitro-anilin in absol. Alkohol (FISCHER, BALLING, ALDINGER, *J. pr.* [2] **100**, 109). — Orangefarbene Nadeln (aus Pyridin + Alkohol). F: 212° bis 215° (Zers.). Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Mit konz. Säuren entsteht eine tiefviolette Färbung.

β.β′-Bis-[3-nitro-phenylimino]-diäthylketon bzw. **α.α′-Bis-[3-nitro-anilinomethylen]-aceton** $C_{17}H_{14}O_5N_4 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH_2)_2CO$ bzw. $(O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH:CH)_2CO$. *B.* Beim Erwärmen von γ-Pyron mit 3-Nitro-anilin in 50%iger Essigsäure (BORSCHE, BONACKER, *B.* **54**, 2682). — Gelbe Krystalle. F: 223°. Löslich in siedendem Eisessig, schwer löslich in Chloroform, Alkohol und Essigester.

N-[4-Oxy-benzyliden]-3-nitro-anilin, 4-Oxy-benzaldehyd-[3-nitro-anil] $C_{13}H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Bei längerem Kochen von 3-Nitro-anilin mit 4-Oxy-benzaldehyd in Alkohol (INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* **121**, 2799). Aus der Verbindung $HO \cdot C_6H_4 \cdot HC—N \cdot C_6H_5$ / $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N—CH \cdot C_6H_5$ beim Schmelzen oder Erhitzen in alkoh. Lösung (I., P.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 190—191°. Fast unlöslich in Benzol und Ligroin, leicht löslich in Alkohol und Essigester.

2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-[3-nitro-anil] $C_{17}H_{12}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ (E I 347). F: 165—166° (MORGAN, REEVES, *Soc.* **121**, 3). Unlöslich in kalter 10%iger Natron-

lauge. Löst sich in alkoh. Natronlauge mit orangegelber, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

4-Oxy-naphthaldehyd-(1)-[3-nitro-anil] $C_{17}H_{12}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 4-Oxy-naphthaldehyd-(1) mit 3-Nitro-anilin in Alkohol (MORGAN, REEVES, *Soc.* **121**, 5). — Rötlichbraunes Pulver (aus Alkohol). F: 188°. Löst sich in kalter 10%iger Natronlauge mit orangegelber Farbe; beim Aufbewahren der Lösung erfolgt Spaltung in die Komponenten. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tiefgelb.

5-Chlor-vanillin-[3-nitro-anil] $C_{14}H_{11}O_4N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : CH \cdot C_6H_2Cl(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Chlor-vanillin und 3-Nitro-anilin in siedendem Alkohol (HANN, JAMIESON, REID, *Am. Soc.* **51**, 2587). — Hellgelbes Pulver (aus Alkohol). F: 160° (korr.). — Pikrat $C_{14}H_{11}O_4N_2Cl + C_6H_3O_7N_3$. Orangefarbene Krystalle (aus Alkohol). F: 190° (korr.).

Ameisensäure-[3-nitro-anilid], 3-Nitro-formanilid $C_7H_6O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CHO$ (H 703; E I 347). *B.* In sehr geringer Menge bei der Einw. der berechneten Menge Salpetersäure (D: 1,42) auf Formanilid in konz. Schwefelsäure bei 20° (ARNALL, LEWIS, *J. Soc. chem. Ind.* **48**, 160 T; *C.* **1929** II, 986).

Essigsäure-[3-nitro-anilid], 3-Nitro-acetanilid $C_8H_8O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 703; E I 347). *B.* In sehr geringer Menge bei der Einw. der berechneten Menge Salpetersäure (D: 1,42) auf Acetanilid in konz. Schwefelsäure oder in Acetanhydrid bei 20° (ARNALL, LEWIS, *J. Soc. chem. Ind.* **48**, 160 T; *C.* **1929** II, 986). Bei der Einw. von Keten auf 3-Nitro-anilin in Äther (VAN ALPHEN, *R.* **43**, 859). — Zur Trennung von 2-Nitro-acetanilid läßt sich die Unlöslichkeit von 3-Nitro-acetanilid in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (1 Vol. 50%ige Kalilauge, 4 Vol. Wasser und 1 Vol. Alkohol) benutzen (FRANZEN, HELWERT, *J. pr.* [2] **102**, 190). — F: 154,5° (SIDGWICK, RUBIE, *Soc.* **119**, 1016). Dampfdruck bei 100°: 0,0074 mm (S., R., *Soc.* **119**, 1023). Schmelzwärme: 3240 cal/Mol (S., R.). Löslichkeitsdiagramme der binären Systeme mit Wasser und Benzol: S., R. Kritische Lösungstemperatur in Wasser: 180° (S., R.). Schmelzdiagramm des binären Systems mit 2-Nitro-acetanilid (Eutektikum bei ca. 77° und ca. 72% 3-Nitro-acetanilid) und des ternären Systems mit 2-Nitro-acetanilid und 4-Nitro-acetanilid: ARNALL, *J. Soc. chem. Ind.* 48, 158 T; *C.* **1929** II, 986. — Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl: MARGOSCHES, KRISTEN, *B.* **56**, 1947.

Chloressigsäure-[3-nitro-anilid] $C_8H_7O_3N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$ (H 704; E I 347). *B.* Beim Behandeln von Chloracetylchlorid mit 3-Nitro-anilin bei Gegenwart von Chinolin in Chloroform unter Kühlung (vgl. H 704) (BARNETT, COOK, *Soc.* **121**, 793). — Liefert beim Erwärmen mit Dimethylamin auf 60° Dimethylaminoessigsäure-[3-nitro-anilid] (S. 382); reagiert analog mit Pyridin (GEIGY A.G., D.R.P. 473526; *Frdl.* **16**, 1036).

Dichloressigsäure-[3-nitro-anilid] $C_8H_6O_3N_2Cl_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CHCl_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-anilin mit Dichloressigsäure und Phosphorpentoxyd (WHEELER, SMITH, *Am. Soc.* **45**, 1841). — Nadeln (aus Alkohol). F: 103°. Löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol, Äther und Aceton.

Benzoesäure-[3-nitro-anilid] $C_{13}H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 704). *B.* Beim Behandeln von 3-Nitro-anilin mit Benzoylchlorid in Diäthylanilin (vgl. H 704) (CHARRIER, BERETTA, *G.* **58**, 736).

Oxalsäure-bis-[3-nitro-phenylimidchlorid] $C_{14}H_8O_4N_4Cl_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : CCl \cdot CCl : N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Kochen von Oxalsäure-bis-[3-nitro-anilid] (E I 374) mit Phosphorpentachlorid in Toluol (STAUDINGER, GOLDSTEIN, SCHLENKER, *Helv.* **4**, 359). — Blaßgelbe Krystalle (aus Benzol oder Toluol). F: 173°.

Phthalsäure-mono-[3-nitro-anilid], N-[3-Nitro-phenyl]-phthalamidsäure $C_{14}H_{10}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 705). *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-anilin mit 1 Mol Phthalsäureanhydrid in Chloroform (SHERRILL, SCHAEFFER, SHOYER, *Am. Soc.* **50**, 481). Aus 3-Nitro-anilin und Phthalylchlorid in Äther, neben Phthalsäure-bis-[3-nitro-anilid] und N-[3-Nitro-phenyl]-phthalimid (SHER., SCH., SHOY., *Am. Soc.* **50**, 483). — F: 202° (Zers.).

Phthalsäure-bis-[3-nitro-anilid], N.N'-Bis-[3-nitro-phenyl]-phthalamid $C_{20}H_{14}O_6N_4 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO)_2C_6H_4$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Hellgelb. F: 230—232° (SHERRILL, SCHAEFFER, SHOYER, *Am. Soc.* **50**, 483).

3-Nitro-phenylharnstoff $C_7H_7O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (H 706; E I 348). *B.* Neben N.N'-Bis-[3-nitro-phenyl]-harnstoff beim Erhitzen von 3-Nitro-anilin mit Allophansäureäthylester auf höhere Temperatur (DAINS, WERTHEIM, *Am. Soc.* **42**, 2306)[1]). — Liefert bei längerem Kochen mit überschüssigem Hydrazinhydrat in Alkohol 4-[3-Nitro-phenyl]-semicarbazid (WHEELER, WALKER, *Am. Soc.* **47**, 2793).

[1]) Vgl. die Anm. auf S. 376.

N-Phenyl-N'-[3-nitro-phenyl]-harnstoff $C_{13}H_{11}O_3N_3$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 706). *B.* Aus 3-Nitro-phenylisocyanat und Anilin in Benzol + Ligroin (KHARASCH, *Am. Soc.* **43**, 1893).

N.N'-Bis-[3-nitro-phenyl]-harnstoff $C_{13}H_{10}O_5N_4$ = $(O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2CO$ (H 706; E I 348). *B.* s. im Artikel 3-Nitro-phenylharnstoff, S. 380. Entsteht auch bei längerem Kochen von 3-Nitro-anilin mit Harnstoff in stark verdünnter Salzsäure (LOH, DEHN, *Am. Soc.* **48**, 2958). — Grünlichbraune Krystalle. F: 239° (BORSCHE, FRITZSCHE, *B.* **59**, 274), 233° (L., D.).

γ-[3-Nitro-phenyl]-allophansäure-äthylester $C_{10}H_{11}O_5N_3$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 707). *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Allophansäureäthylester und 3-Nitro-anilin in Petroleum auf 125° (DAINS, WERTHEIM, *Am. Soc.* **42**, 2306). — F: 189—190°.

1.5-Bis-[3-nitro-phenyl]-biuret $C_{14}H_{11}O_6N_5$ = $(O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO)_2NH$. *B.* Beim Erhitzen von Allophansäureäthylester mit 2 Mol 3-Nitro-anilin auf 145° (DAINS, WERTHEIM, *Am. Soc.* **42**, 2306). — Gelbe Krystalle. F: 215—216°. Schwer löslich in Alkohol.

N.N'-Bis-[3-nitro-phenyl]-guanidin $C_{13}H_{11}O_4N_5$ = $(O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2C:NH$ bzw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:C(NH_2) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (H 707). F: 196—197° (NAUNTON, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 378 T; *C.* **1927** I, 368). — Verhalten als Vulkanisationsbeschleuniger: N.

4-[3-Nitro-phenyl]-semicarbazid $C_7H_8O_3N_4$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von 3-Nitro-phenylharnstoff mit überschüssigem Hydrazinhydrat in Alkohol (WHEELER, WALKER, *Am. Soc.* **47**, 2793). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 138—139°. Löst sich in ca. 4 Tln. siedendem Alkohol. Löslich in Chloroform, Benzol und heißem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther. Löst sich leicht in verd. Säuren. Gibt mit starker Alkalilauge eine rote Färbung. — Reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung in der Kälte. — Hydrochlorid $C_7H_8O_3N_4 + HCl$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser. Löst sich in ca. 10 Tln. heißem Alkohol.

Aceton-[4-(3-nitro-phenyl)-semicarbazon] $C_{10}H_{12}O_3N_4$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von 4-[3-Nitro-phenyl]-semicarbazid-hydrochlorid mit Aceton in heißem Alkohol (WHEELER, WALKER, *Am. Soc.* **47**, 2794). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 210—211°. Löslich in der Kälte in Methanol, Chloroform und Nitrobenzol, in der Hitze in Alkohol und Benzol, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff und Wasser.

Chloraceton-[4-(3-nitro-phenyl)-semicarbazon] $C_{10}H_{11}O_3N_4Cl$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_2Cl) \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (WHEELER, WALKER, *Am. Soc.* **47**, 2794). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). Erweicht bei 223°; F: 238°. Schwer löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln.

Methyläthylketon-[4-(3-nitro-phenyl)-semicarbazon] $C_{11}H_{14}O_3N_4$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von 4-[3-Nitro-phenyl]-semicarbazid-hydrochlorid mit Methyläthylketon und Natriumacetat in siedendem Alkohol (WHEELER, WALKER, *Am. Soc.* **47**, 2795). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 205°. Unlöslich in Wasser, löslich in kaltem Chloroform und anderen organischen Lösungsmitteln.

Cyclohexanon-[4-(3-nitro-phenyl)-semicarbazon] $C_{13}H_{16}O_3N_4$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N:C_6H_{10}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (WHEELER, WALKER, *Am. Soc.* **47**, 2795). — Nadeln (aus Alkohol). F: 219—220°. Löslich in Chloroform, Nitrobenzol, heißem Alkohol und heißem Benzol.

Campher-[4-(3-nitro-phenyl)-semicarbazon] $C_{17}H_{22}O_3N_4$ =
$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N:C\langle$ … $\rangle C_8H_{14}$ (ring closed via H_2C). *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (WHEELER, WALKER, *Am. Soc.* **47**, 2795). — Prismen (aus Alkohol). F: 240—242°. Löslich in Chloroform, Nitrobenzol, heißem Alkohol und heißem Benzol.

Acetophenon-[4-(3-nitro-phenyl)-semicarbazon] $C_{15}H_{14}O_3N_4$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Analog Aceton-[4-(3-nitro-phenyl)-semicarbazon] (s. o.) (WHEELER, WALKER, *Am. Soc.* **47**, 2795). — Nadeln (aus Benzol). F: 211—212°. Löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Nitrobenzol, in der Hitze löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser.

Benzophenon-[4-(3-nitro-phenyl)-semicarbazon] $C_{20}H_{16}O_3N_4$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(C_6H_5)_2$. *B.* Analog Methyläthylketon-[4-(3-nitro-phenyl)-semicarbazon] (WHEELER, WALKER, *Am. Soc.* **47**, 2795). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 133—136°. Löslich in Chloroform, Nitrobenzol, heißem Alkohol und heißem Benzol.

3-Nitro-phenylthioharnstoff $C_7H_7O_2N_3S$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ (H 708). F: 120° bis 125° (korr.; Zers.) (vgl. H 708) (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1707).

N-Phenyl-N'-[3-nitro-phenyl]-thioharnstoff $C_{13}H_{11}O_2N_3S$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 708). F: 160° (DAINS, IRVIN, HARREL, *Am. Soc.* **43**, 616 Anm. 1), 156° (DYSON, *Soc.* **1934**, 176).

N.N'-Bis-[3-nitro-phenyl]-thioharnstoff $C_{13}H_{10}O_4N_4S = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2CS$ (H 708; E I 348). *B.* Aus 3-Nitro-anilin und Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Sulfurylchlorid (SNEDKER, *J. Soc. chem. Ind.* 44, 76 T; *C.* 1925 I, 1707). Beim Kochen von 3 Mol 3-Nitro-anilin mit 1 Mol Thiophosgen in verd. Salzsäure (DYSON, GEORGE, *Soc.* 125, 1707). Entsteht wahrscheinlich beim Erhitzen von Thiocarbanilid mit Quecksilber(II)-nitrat-Lösung (LOH, DEHN, *Am. Soc.* 48, 2958; vgl. DYER, JOHNSON, *Am. Soc.* 54 [1932], 778). — F: 168° (DYSON, *Soc.* 1934, 176). — Verhalten als Vulkanisationsbeschleuniger: NAUNTON, *J. Soc. chem. Ind.* 45, 377 T; *C.* 1927 I, 368.

[3-Nitro-anilinoformyl]-[3-nitro-anilinothioformyl]-sulfid $C_{14}H_{10}O_5N_4S_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot S \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus Carbäthoxy-[äthoxy-thioformyl]-sulfid (E II 3, 154) und 3-Nitro-anilin in Alkohol (GUHA, DUTTA, *J. indian chem. Soc.* 6, 74; *C.* 1929 I, 2780). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 105°. Löslich in verd. Alkalilaugen, unlöslich in verd. Säuren.

N.N'-Diacetylderivat $C_{18}H_{14}O_7N_4S_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CS \cdot S \cdot CO \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 114—115° (GUHA, DUTTA, *J. indian chem. Soc.* 6, 74).

3-Nitro-phenylisocyanat $C_7H_4O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N{:}CO$ (H 708). *B.* Beim Kochen von 3-Nitro-benzoesäure-bromamid (H 9, 384) mit Quecksilberdiphenyl in Benzol (KHARASCH, *Am. Soc.* 43, 1893). — Gibt beim Behandeln mit Anilin in Benzol + Ligroin N-Phenyl-N'-[3-nitro-phenyl]-harnstoff.

3-Nitro-phenylisothiocyanat, 3-Nitro-phenylsenföl $C_7H_4O_2N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N{:}CS$ (H 709). *B.* Bei der Umsetzung äquimolekularer Mengen 3-Nitro-anilin und Thiophosgen in Wasser (DYSON, GEORGE, *Soc.* 125, 1707). — Nadeln. F: 59—60° (korr.). Sehr leicht löslich in Alkohol.

2-Oxy-3-methyl-benzoesäure-[3-nitro-anilid], o-Kresotinsäure-[3-nitro-anilid] $C_{14}H_{12}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus o-Kresotinsäure-chlorid und 3-Nitro-anilin in Gegenwart von Natriumcarbonat in Wasser oder Toluol (RYBERG, *Textile Colorist* 51, 513; *C.* 1929 II, 2886). — Krystalle (aus Methanol). F: 187°.

3-Oxy-naphthoesäure-(2)-[3-nitro-anilid], Naphthol AS-BS $C_{17}H_{12}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ (E I 348). *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-chlorid und 3-Nitro-anilin in Toluol (RYBERG, *Textile Colorist* 51, 511; *C.* 1929 II, 2886). — Braungelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 246° (R.). — Liefert bei der Reduktion mit Glucose in alkal. Lösung eine Azoxy- bzw. Azoverbindung (braunes Krystallpulver; zersetzt sich oberhalb 285° ohne zu schmelzen; sehr schwer löslich in Eisessig und Chlorbenzol) (CASSELLA & Co., D.R.P. 424217; *Frdl.* 15, 308). — Zur färberischen Verwendung vgl. L. DISERENS, Die neuesten Fortschritte in der Anwendung der Farbstoffe, 2. Aufl., 1. Bd. [Basel 1946], S. 346.

Oximinoessigsäure-[3-nitro-anilid] $C_8H_7O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH{:}N \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 3-Nitro-anilin mit Chloralhydrat und Hydroxylamin in Wasser (BORSCHE, WEUSSMANN, FRITZSCHE, *B.* 57, 1152). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 181°. — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid 3-Nitro-acetanilid (B., FR., *B.* 59, 274 Anm. 6). Gibt beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Pyridin und nachfolgenden Kochen mit Alkohol N.N'-Bis-[3-nitro-phenyl]-harnstoff und Tris-[3-nitro-phenyl]-isocyanurat (?) (Syst. Nr. 3889) (B., FR., *B.* 59, 273, 274).

β-Dimethylamino-β'-[3-nitro-anilino]-isopropylalkohol $C_{11}H_{17}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von N-[γ-Chlor-β-oxy-propyl]-3-nitro-anilin mit Dimethylamin (FOURNEAU, RANEDO, *An. Soc. españ.* [2] 18, 138; *C.* 1921 III, 781). — Krystalle (aus Äther). F: 95°.

Dimethylaminoessigsäure-[3-nitro-anilid], N.N-Dimethyl-glycin-[3-nitro-anilid] $C_{10}H_{13}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Chloressigsäure-[3-nitro-anilid] mit Dimethylamin auf 60° (GEIGY A.G., D.R.P. 473526; *Frdl.* 16, 1036, 1038). — Darstellung von Azofarbstoffen aus dem durch Reduktion entstehenden Amin: GEIGY A.G. — Hydrochlorid. Krystalle. F: 236°.

N-Chlor-3-nitro-acetanilid $C_8H_7O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$ (H 710). Gleichgewicht der Hydrolyse in 20%iger Essigsäure bei 25°: SOPER, SMITH, *Soc.* 1928, 140.

N.N-Dichlor-3-nitro-anilin, 3-Nitro-phenyldichloramin $C_6H_4O_2N_2Cl_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NCl_2$. *B.* Aus 3-Nitro-anilin und unterchloriger Säure in Äther bei —20° (GOLDSCHMIDT, STROHMENGER, *B.* 55, 2462). — Verhält sich bei Zimmertemperatur wie N.N-Dichlor-2-nitro-anilin (S. 373). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit braungelber Farbe. — Wird durch Natriumäthylat-Lösung oder Kupferpulver in 3.3'-Dinitro-azobenzol übergeführt.

p-Toluolsulfonsäure-[3-nitro-anilid] $C_{13}H_{12}O_4N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (H 710; E I 349). Bestimmung durch Titration in 0,1 n-Natronlauge mit Salzsäure bis zur beginnenden Trübung: HELLER, FLEISCHHANS, *J. pr.* [2] 123, 147.

[3-Nitro-phenyl]-sulfamidsäure $C_6H_6O_5N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz bildet sich aus 1.3-Dinitro-benzol und $NaHSO_3$-Lösung bei ca. 80° (WEIL, WASSERMANN, *B.* **55**, 2542). — $NaC_6H_5O_5N_2S + 0,5\,H_2O$. Bräunliche Krystalle (aus Alkohol + Wasser).

N-Nitroso-N-methyl-3-nitro-anilin, Methyl-[3-nitro-phenyl]-nitrosamin $C_7H_7O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot CH_3$ (H 710; E I 349). *B.* Entsteht als einziges Reaktionsprodukt beim Behandeln von 3-Nitro-dimethylanilin mit Natriumnitrit in verd. Salzsäure (vgl. E I 349) bei 17° (MACMILLAN, READE, *Soc.* **1929**, 2865). Beim Erhitzen von 3-Nitro-dimethylanilin mit Tetranitromethan in Alkohol + Eisessig im Rohr auf 100° (SCHMIDT, SCHUMACHER, *B.* **54**, 1419; SCHM., D.R.P. 370081; *C.* **1923** II, 996; *Frdl.* **14**, 347). — F: 77° (M., R., *Soc.* **1929**, 2865). — Liefert beim Erwärmen mit Harnstoff und 62%iger Schwefelsäure 3-Nitro-methylanilin (M., R., *Soc.* **1929**, 586).

N-Nitroso-3-nitro-diphenylamin, 3-Nitro-diphenylnitrosamin $C_{12}H_9O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von 3-Nitro-diphenylamin mit Natriumnitrit und Salzsäure (D: 1,19) in wenig Alkohol unter Eiskühlung (RYAN, GLOVER, *Pr. irish Acad.* [B] **34** [1917/19], 99). — Nadeln. F: 89—90°. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, schwer in Alkohol und Eisessig. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett.

N-Nitroso-3.x.x-trinitro-diphenylamin $C_{12}H_7O_7N_5$. *B.* Bei mehrwöchigem Stehenlassen von N-Nitroso-3-nitro-diphenylamin mit ca. 3 Mol Salpetersäure (D = 1,42) in Eisessig (RYAN, GLOVER, *Pr. irish Acad.* **34** [B] [1917/19], 104). — Gelbe Nadeln (aus Aceton + Chloroform). Erweicht bei ca. 179° und schmilzt bei 184—185° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform und Eisessig, sehr leicht in Aceton. Gibt mit alkoh. Kalilauge eine blutrote Färbung. [BEGER]

4-Nitro-anilin, p-Nitro-anilin $C_6H_6O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (H 711; E I 349).

Bildung und Darstellung.

B. Beim Erhitzen von 4-Chlor-1-nitro-benzol mit einer Lösung von Ammoniak in Glykol auf 140—150° unter Druck (MATTER, D.R.P. 375793; *C.* **1924** I, 967; *Frdl.* **14**, 403). Neben 2- und 3-Nitro-anilin bei der Einw. von 1-Nitro-biuret auf Anilin in konz. Schwefelsäure unter Kühlung (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **51**, 1803). Zur Bildung durch Nitrierung von Phthalanil und nachfolgende Hydrolyse (H 711) vgl. noch BRADY, QUICK, WELLING, *Soc.* **127**, 2267. Kann in analoger Weise auch aus Succinanil erhalten werden (B., QU., W.). — Zur technischen Darstellung durch Erhitzen von 4-Chlor-1-nitro-benzol mit Ammoniak (H 711) vgl. H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 90.

Physikalische Eigenschaften.

Härte der Krystalle: REIS, ZIMMERMANN, *Z. Kr.* **57**, 485; *Ph. Ch.* **102**, 334. F: 147,8° (korr.) (BERLINER, MAY, *Am. Soc.* **47**, 2351), 147,5° (KOHMAN, *J. phys. Chem.* **29**, 1048). Dampfdruck bei 100°: 0,0318 mm (SIDGWICK, RUBIE, *Soc.* **119**, 1023); zwischen 190° (8,5 mm) und 275° (210,6 mm): B., M., *Am. Soc.* **47**, 2351. Molekularwärme von festem 4-Nitro-anilin zwischen 110,3° K (17,2 cal) und 343,7° K (46,3 cal): ANDREWS, *Am. Soc.* **48**, 1292; von festem 4-Nitro-anilin zwischen 25° (40,4 cal) und dem Schmelzpunkt (61,7 cal) und von flüssigem 4-Nitro-anilin zwischen dem Schmelzpunkt (66,1 cal) und 195°: A., LYNN, JOHNSTON, *Am. Soc.* **48**, 1286. Schmelzwärme: 5040 cal/Mol (A., L., J., *Am. Soc.* **48**, 1286); zur Schmelzwärme vgl. a. S., R., *Soc.* **119**, 1020, 1023. Lichtabsorption in Alkohol und alkoh. Kalilauge: MOIR, *Soc.* **125**, 1549, 1551. Fluorescenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* **42**, 2002. Dipolmoment: 7,1 D (verd. Benzollösung) (HÖJENDAHL, *Phys. Z.* **30**, 394; *C.* **1929** II, 1898).

Bei 25° lösen sich 0,5735 g in 1 Liter Wasser (KRUYT, ROBINSON, *Versl. Akad. Amsterdam* **35**, 815; *C.* **1927** I, 1117). Löslichkeit in Wasser und einigen organischen Lösungsmitteln zwischen 0° und 40,1° s. in der Tabelle (S. 384); Löslichkeit in Benzol, Alkohol, Chloroform, Äther, Aceton und Essigester bei Temperaturen bis 100°: COLLETT, JOHNSTON, *J. phys. Chem.* **30**, 76, 77; in Benzol zwischen 70° (3,21 g in 100 g Lösung) und 147°: SIDGWICK, RUBIE, *Soc.* **119**, 1016, 1020. Ziemlich leicht löslich in flüssigem Schwefeldioxyd und flüssigem Ammoniak; die Lösungen sind gelb (DE CARLI, *G.* **57**, 352). Löslichkeitsdiagramm des Systems mit Wasser (kritische Lösungstemperatur: 172,5°; Tripelpunkt bei 90% 4-Nitro-anilin und 115,5°): S., RU., *Soc.* **119**, 1014, 1018. Einfluß verschiedener Salze auf die Löslichkeit in Wasser: KRUYT, ROBINSON.

Schmelzdiagramme der binären Systeme mit 1.2-, 1.3- und 1.4-Dinitro-benzol (Eutektika bei 93,3°, 70,1° bzw. 119,3° und 38,9, 27,6 bzw. 64,6 Mol-% 4-Nitro-anilin): JOHNSTON, JONES, *J. phys. Chem.* **32**, 594; des Systems mit Campher (Eutektikum bei 76,0° und 31,5 Mol-% 4-Nitro-anilin): JEFREMOW, *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9** [1915], 1320, 1321; *Izv. ross. Akad.* [6] **13** [1919], 768; *C.* **1925** I, 1932; II, 524; des Systems mit Tetryl (Eutektikum bei 87,2° und 40,6 Mol-% 4-Nitro-anilin): JE., TICHOMIROWA, *Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.* **3**, 279, 283; *C.* **1927** I, 2628; vgl. JAMES, JONES, LEWIS, *Soc.* **117**, 1279. Schmelzdiagramm des Systems mit Styphninsäure s. S. 385;

Löslichkeit von 4-Nitro-anilin.

Temperatur 0	Löslichkeit (g in 100 g Lösungsmittel) in						
	Wasser [1])	Chloroform [1])	absolutem Alkohol [1])	95%igem Alkohol [1])	Benzol [1])	m-Xylol [2])	p-Cymol [3])
0	—	0,4331	3,382	—	—	—	—
15	—	—	—	—	—	0,28	—
25	0,0568	0,9290	6,048	5,674	0,5794	—	0,83
40,1	0,1157	1,559	8,234	—	1,040	—	—

[1]) COLLETT, JOHNSTON, *J. phys. Chem.* **30**, 73. — [2]) CHAPAS, *C. r.* **172**, 539. — [3]) WHEELER, *Am. Soc.* **42**, 1844.

zum Schmelzdiagramm der binären Systeme mit 2- und 3-Nitro-anilin (H 712; E I 349) vgl. KOHMAN, *J. phys. Chem.* **29**, 1049. Erniedrigung des Umwandlungspunktes der Verbindung $3\,CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + NaI$ durch 4-Nitro-anilin: OSAKA, *Bl. chem. Soc. Japan* **3**, 294; *C.* **1929** I, 978. Adsorption aus wäßr. Lösung an Tierkohle: SCHILOW, NEKRASSOW, *Ph. Ch.* **130**, 69; Ж. **60**, 108. Adhäsion an polierten Stahlflächen: MCBAIN, LEE, *J. phys. Chem.* **32**, 1181. Wärmetönung der Auflösung in Benzol: SIDGWICK, RUBIE, *Soc.* **119**, 1021, 1023.

Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: KUHN, WASSERMANN, *Helv.* **11**, 30. Einfluß von Salzsäure und Natronlauge auf das elektroosmotische Verhalten: MUKHERJEE, IYER, *J. indian chem. Soc.* **3**, 312; *C.* **1927** I, 1930.

Chemisches und pharmakologisches Verhalten.

4-Nitro-anilin zersetzt sich von ca. 260° an (BERLINER, MAY, *Am. Soc.* **47**, 2353). Färbt sich bei der Einw. von Sonnenlicht oder ultraviolettem Licht braun (SEYEWETZ, MOUNIER, *Bl.* [4] **43**, 649). Läßt sich mit Bleidioxyd nicht oxydieren (GOLDSCHMIDT, STROHMENGER, *B.* **55**, 2455 Anm. 4); Permanganat in alkal. Lösung wirkt nur langsam ein (BIGIAVI, *R. A. L.* [6] **5**, 446).

Zur Überführung in 2-Chlor-4-nitro-anilin und 2.6-Dichlor-4-nitro-anilin durch Chlorierung (H 712; E I 359) vgl. noch NIYOGY, *J. indian chem. Soc.* **4**, 82; *C.* **1927** II, 411; KOHN, PFEIFER, *M.* **48**, 236; die Chlorierung läßt sich auch durch Einw. von Salzsäure und Wasserstoffperoxyd (LEULIER, *Bl.* [4] **35**, 1327) oder von Hypochloriten in salzsaurer Lösung (SEYEWETZ, CHAIX, *Bl.* [4] **41**, 203) bewirken. Bei der Einw. einer äther. Lösung von unterchloriger Säure auf 4-Nitro-anilin bei —20° entsteht N.N-Dichlor-4-nitro-anilin (S. 395) (GOLDSCHMIDT, STROHMENGER, *B.* **55**, 2455). Gibt beim Erwärmen mit Kaliumchlorat und Salzsäure (D: 1,08) Chloranil (DENIS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **35**, 376; *C.* **1927** I, 721). Zur Überführung in 2-Brom-4-nitro-anilin und 2.6-Dibrom-4-nitro-anilin durch Einw. von Brom (E I 350) vgl. noch DATTA, BHOUMIK, *Am. Soc.* **43**, 311; NICOLET, RAY, *Am. Soc.* **49**, 1805; NIYOGY, *J. indian chem. Soc.* **4**, 398, 399; *C.* **1928** I, 490. 4-Nitro-anilin nimmt beim Behandeln mit Bromid, Bromat und Säure 2 Atome Brom auf (FRANCIS, HILL, *Am. Soc.* **46**, 2500, 2505). Relative Geschwindigkeit der Bromierung von 4-Nitro-anilin in wäßr. Lösung: FR., H., JOHNSTON, *Am. Soc.* **47**, 2220, 2229; FR., *Am. Soc.* **47**, 2592 2595; **48**, 1634; in Gegenwart anderer bromierbarer Verbindungen: FR., H., J., *Am. Soc.* **47**, 2225, 2226, 2227.

Zur Wärmetönung der Diazotierung (E I 350) vgl. noch SWIETOSLAWSKI, *Roczniki Chem.* **5**, 229; *C.* **1926** II, 2882. 4-Nitro-anilin gibt in Benzollösung mit wenig Stickstofftetroxyd überwiegend 4.4'-Dinitro-diazoaminobenzol, mit viel Stickstofftetroxyd überwiegend 4-Nitro-benzoldiazoniumnitrat-(1) (HOUSTON, JOHNSON, *Am. Soc.* **47**, 3015, 3017). Gibt beim Behandeln mit einem Gemisch aus Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure (D: 1,5) in Gegenwart von Aceton 2.4-Dinitro-anilin und 2.4.6-Trinitro-anilin (VARMA, KULKARNI, *Am. Soc.* **47**, 145). Liefert beim Kochen mit $NaHSO_3$-Lösung das Natriumsalz der 4-Amino-2 (oder 3)-sulfo-phenylsulfamidsäure (Syst. Nr. 1923) und andere Produkte (WEIL, WASSERMANN, *B.* **55**, 2540; vgl. TURSKI, Mitarb., *C.* **1927** II, 2055). Gibt beim Erhitzen mit Schwefelsäure (D: 1,84) in Gegenwart von Jod auf 140° 4-Nitro-anilin-sulfonsäure-(2) (Syst. Nr. 1923) (RÂY, DEY, *Soc.* **117**, 1407). Das Hydrochlorid gibt beim Erwärmen mit Dischwefeldichlorid S_2Cl_2 in Eisessig auf 50—80° die Verbindung der Formel I bzw. II[1]) (Syst. Nr. 4401) (CASSELLA & Co., D.R.P. 360690; *C.* **1923** II, 190; *Frdl.* **14**, 908). Wird beim Kochen mit 25%iger Natronlauge quantitativ in 4-Nitro-phenol und Ammoniak gespalten (SEMIGANOWSKI, *Fr.* **72**, 29; *C.* **1927** II, 1984; vgl. WAGNER, *B.* **7** [1874], 76). Geschwindigkeit der Spaltung durch 4%ige Natronlauge bei 100°: KUROTSCHKIN, Ж. **60**, 1149; *C.* **1929** I, 2749. 4-Nitro-anilin gibt mit 1 Mol Quecksilber(II)-acetat in verd. Alkohol je nach den Bedingungen das

I. $O_2N \cdot C_6H_3{<}^{N}_{S}{>}S \cdot Cl$ II. $O_2N \cdot C_6H_3{<}^{N}_{S(Cl)}{>}S$

[1]) Zur Formulierung vgl. S. 55 Anm.

Quecksilbersalz (s. u.), 4-Nitro-2-acetoxymercuri-anilin oder 4-Nitro-2.6-bis-acetoxymercuri-anilin (Syst. Nr. 2355) (KHARASCH, LOMMEN, JACOBSOHN, *Am. Soc.* **44**, 799; vgl. JACKSON, PEAKES, *Am.* **39** [1908], 370).

Geschwindigkeit der Reaktion mit 4-Chlor-1-nitro-benzol, 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und Pikrylchlorid in Alkohol bei 7° und 81,8°: LINKE, *B.* **56**, 851. Reagiert mit Benzylchlorid in Methanol bei 45° sehr langsam (PEACOCK, *Soc.* **127**, 2179; **1935**, 16). Gibt beim Kochen mit 4 Mol Acetanhydrid 92% 4-Nitro-acetanilid und 6,2% N-[4-Nitro-phenyl]-diacetamid (RAIFORD, TAFT, LANKELMA, *Am. Soc.* **46**, 2052). Gibt beim Kochen mit Methyl-[2.3.4.6-tetranitro-phenyl]-nitramin in Benzol 2.4.6.4'-Tetranitro-5-methylnitramino-diphenylamin (Syst. Nr. 1765; vgl. E I **13**, 18) und 4.4'-Dinitro-diazoaminobenzol (VAN DUIN, KOOLHAAS, *R.* **46**, 378; vgl. VAN D., VAN LENNEP, *R.* **38** [1919], 367). Liefert beim Erhitzen mit 2-Amino-anthrachinon und konz. Schwefelsäure auf 200—210° ein Gemisch stark gefärbter Produkte (BUCHERER, MAKI, *B.* **60**, 2076). 4-Nitro-anilin gibt mit Pyridin und Bromcyan in wäßr. Alkohol bei 60° ein braunrotes Produkt, das beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure in N-[4-Nitro-phenyl]-pyridiniumchlorid übergeht (VORLÄNDER, *B.* **58**, 1904).

Pharmakologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 825.

Verwendung; Analytisches.

Zur Verwendung von 4-Nitro-anilin als Komponente von Azofarbstoffen (Echtrot GG Base) vgl. L. DISERENS, Die neuesten Fortschritte in der Anwendung der Farbstoffe, 2. Aufl. [Basel 1946], S. 434; A. SCHAEFFER, Handbuch der Färberei, Bd. I [Stuttgart 1949], S. 301, 411, 414; vgl. ferner z. B. O. MÜLLER, D.R.P. 330832; *C.* **1921** II, 602; *Frdl.* **13**, 475; Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 390740, 392077; *C.* **1924** I, 2307, 2906; *Frdl.* **14**, 1036, 1039; BASF, D.R.P. 421836; *C.* **1927** I, 1215; *Frdl.* **15**, 895; Höchster Farbw., D.R.P. 423394; *C.* **1926** I, 1888; *Frdl.* **15**, 556; British Dyestuffs Corp. Ltd., D.R.P. 438323; *C.* **1927** I, 1219; *Frdl.* **15**, 869; I. G. Farbenind., D.R.P. 436880, 447420, 467060, 495114; *Frdl.* **15**, 896, 473; **16**, 1002, 1003.

Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl: MARGOSCHES, KRISTEN, *B.* **56**, 1947; M., SCHEINOST, *B.* **58**, 2237. 4-Nitro-anilin läßt sich durch Reduktion mit Titan(III)-chlorid (ENGLISH, *J. ind. eng. Chem.* **12**, 996; *C.* **1921** II, 623) oder mit Chrom(II)-chlorid (SOMEYA, *Z. anorg. Ch.* **169**, 299) und Rücktitration mit Ammoniumeisen(III)-sulfat in Gegenwart von Ammoniumrhodanid als Indikator oder durch Reduktion mit Titan(III)-chlorid-Lösung und potentiometrische Rücktitration mit Ammoniumeisen(III)-sulfat (KOLTHOFF, ROBINSON, *R.* **45**, 174) bestimmen. Man kocht mit 25%iger Natronlauge und titriert das freiwerdende Ammoniak oder wägt (bei der Untersuchung größerer Mengen) das gebildete 4-Nitro-phenol (SEMIGANOWSKI, *Fr.* **72**, 29; *C.* **1927** II, 1984). Man reduziert mit Zink und verd. Salzsäure und bestimmt das entstandene p-Phenylendiamin durch Umsetzung mit überschüssigem Natriumhypochlorit und Rücktitration mit Arsenit (CALLAN, HENDERSON, *J. Soc. chem. Ind.* **38**, 409 T; *C.* **1920** IV, 162).

Salze des 4-Nitro-anilins.

Hydrofluorid $C_6H_6O_2N_2 + 4\,HF$. Krystalle (aus wäßr. Flußsäure). F: 173—174° (korr.) (BERLINER, HANN, *J. phys. Chem.* **32**, 1144). Hat wahrscheinlich auch in dem H 713 beschriebenen Salz $C_6H_6O_2N_2 + 3\,HF + H_2O$ vorgelegen (B., H., *J. phys. Chem.* **32**, 1153). — Quecksilber(II)-salz $Hg(C_6H_5O_2N_2)_2$ (H 713 Z. 11 v. u.). Auffassung als $Hg[O\cdot N(:O):C_6H_4:NH]_2$: KHARASCH, LOMMEN, JACOBSOHN, *Am. Soc.* **44**, 795, 799. *B.* Man vermischt die Lösungen von 4,7 g 4-Nitro-anilin in 60 cm³ Alkohol und 4,6 g Quecksilber(II)-acetat in 8 cm³ Wasser (KH., L., J.). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder Alkohol unter Bildung dunkelgefärbter Produkte. Wird durch Eisessig in 4-Nitro-anilin und Quecksilber(II)-acetat zerlegt. Wandelt sich bei der Einw. von wenig Essigsäure oder Quecksilber(II)-acetat in alkoh. Lösung in 4-Nitro-2-acetoxymercuri-anilin um. — Pikrat (H 713). Rote Krystalle. F: 103—105° (TSCHITSCHIBABIN, SCHEMJAKINA, *Ж.* **53**, 221; *C.* **1923** III, 1024). — Styphnat $C_6H_6O_2N_2 + C_6H_3O_8N_3$. Krystalle (aus Essigester). F: 132,3° (JEFREMOW, *Ж.* **59**, 399, 404; *C.* **1928** I, 188). Tritt auch im Schmelzdiagramm des Systems 4-Nitro-anilin-Styphninsäure auf; bildet Eutektika mit 4-Nitro-anilin (62,3 Mol-% 4-Nitro-anilin; F: 112,2°) und mit Styphninsäure (28,3 Mol-% 4-Nitro-anilin; F: 124,7°). — α-Naphthalin-sulfonat $C_6H_6O_2N_2 + C_{10}H_8O_3S$. Gelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 241° (korr.; Zers.) (FORSTER, KEYWORTH, *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 302 T; *C.* **1924** II, 2582). — β-Naphthalin-sulfonat $C_6H_6O_2N_2 + C_{10}H_8O_3S$. Nadeln (aus Alkohol). F: 247° (korr.; Zers.) (F., KEY.).

N-Methyl-4-nitro-anilin, 4-Nitro-methylanilin $C_7H_8O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_3$ (H 714; E I 350). *B.* Durch Verseifung von p-Toluolsulfonsäure-[N-methyl-4-nitro-anilid] (S. 395) mit rauchender Schwefelsäure (3% SO_3) bei 9°, mit Schwefelsäure (D: 1,84) bei 60° oder mit Schwefelsäure (D: 1,74) bei 110° (HALBERKANN, *B.* **54**, 1835, 1841). Beim Eintragen von Harnstoff oder Thioharnstoff in eine Lösung von Methyl-[4-nitro-phenyl]-nitrosamin in 62%iger

Schwefelsäure bei 50° und nachfolgenden Erwärmen auf 100° (MACMILLAN, READE, *Soc.* **1929**, 586). — Gelbe Krystalle (aus Äther) (H.). F: 151,6—151,9° (GARNER, ABERNETHY, *Pr. roy. Soc.* [A] **99**, 219; *C.* **1921** III, 866). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 924,3 kcal/Mol (G., A., *Pr. roy. Soc.* [A] **99**, 232). — Relative Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung: FRANCIS, *Am. Soc.* **47**, 2595; **48**, 1634. Gibt beim Kochen mit Quecksilber(II)-acetat in verd. Alkohol N-Methyl-4-nitro-2-acetoxymercuri-anilin (Syst. Nr. 2355) (KHARASCH, JACOBSOHN, *Am. Soc.* **43**, 1901).

N.N-Dimethyl-4-nitro-anilin, 4-Nitro-dimethylanilin $C_8H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ (H 714; E I 350). *B.* Beim Eintragen einer Lösung von Dimethylanilin in konz. Schwefelsäure in 10%ige Salpetersäure oder 5%ige Kaliumnitrit-Lösung (ELLIOTT, Mitarb., *Soc.* **1926**, 1222). Bei der Einw. von Stickstofftetroxyd auf Dimethylanilin in Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch (SCHAARSCHMIDT, BALZERKIEWICZ, GANTE, *B.* **58**, 501, 502). Beim Nitrieren von 1 Tl. Dimethylanilin (vgl. H 714) mit der berechneten Menge Salpetersäure (D: 1,52) in 12 Tln. Acetanhydrid bei 16,5—18° (CHRZASZCZEWKA, BIALOWNA, *Roczniki Chem.* **5** [1925], 87, 90). Bildung durch Einw. von Nitrosylschwefelsäure auf Dimethylanilin (vgl. a. Einw. von Natriumnitrit und konz. Schwefelsäure, E I 350) s. S. **84** bei Dimethylanilin. Entsteht ferner beim Behandeln von 4-Brom-dimethylanilin mit Natriumnitrit und konz. Salzsäure in der Kälte (VOTOČEK, LUKEŠ, *Bl.* [4] **35**, 875) und beim Behandeln von 4-Jod-dimethylanilin mit Silbernitrit oder Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure (AITKEN, READE, *Soc.* **1926**, 1897). — Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: LEY, PFEIFFER, *B.* **54**, 366. — Gibt bei der Einw. von überschüssigem Natriumnitrit und verd. Salzsäure bei Zimmertemperatur Methyl-[4-nitro-phenyl]-nitrosamin (MACMILLAN, READE, *Soc.* **1929**, 2866); dieses entsteht auch beim Erhitzen mit Tetranitromethan und Eisessig in Alkohol im Rohr auf 100° (SCHMIDT, Mitarb., *B.* **55**, 1758). Reagiert nicht mit Quecksilber(II)-acetat in siedendem verdünntem Alkohol (KHARASCH, JACOBSOHN, *Am. Soc.* **43**, 1900). Liefert beim Behandeln mit 4 Mol Phenylmagnesiumbromid in Äther unter Kühlung Phenol, Diphenyl und 4-Dimethylamino-diphenylamin (?) (GILMAN, MCCRACKEN, *Am. Soc.* **51**, 829). — Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl: MARGOSCHES, KRISTEN, *B.* **56**, 1948. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_8H_{10}O_2N_2 + C_6H_3O_6N_3$. Gelbe Tafeln. Die Lösung in Chloroform ist hellbraun (LEY, PFEIFFER, *B.* **54**, 278).

4-Nitro-dimethylanilinoxyd $C_8H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2{:}O$. *B.* Das saure Sulfat entsteht bei der Einw. von Caroscher Säure auf 4-Nitro-dimethylanilin in saurer Lösung bei Zimmertemperatur (JONES, HARTSHORN, *Am. Soc.* **46**, 1851). Das freie Aminoxyd erhält man durch Behandlung des Hydrochlorids mit Silberoxyd in Methanol und Abdampfen des Lösungsmittels (J., H., *Am. Soc.* **46**, 1853). — Blaßgelbes Pulver von cumarinartigem Geruch. F: 110—111°. — Das saure Sulfat gibt beim Sättigen der Lösung in Wasser mit Schwefeldioxyd bei 0° 4-Nitro-dimethylanilin und sehr geringe Mengen 5-Nitro-2-dimethylamino-benzol-sulfonsäure-(1) (?) und 6-Nitro-3-dimethylamino-benzol-sulfonsäure-(1) (?). Bei längerer Einw. von 4-Nitro-dimethylanilinoxyd auf Methyljodid erhält man 4-Nitro-dimethylanilin und sehr geringe Mengen eines schwarzen Perjodids vom Schmelzpunkt 162—163°. — Hydrochlorid $C_8H_{10}O_3N_2 + HCl$. Prismen (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei 168—169°. Scheidet aus Kaliumjodid-Lösung Jod ab. — Saures Sulfat $C_8H_{10}O_3N_2 + H_2SO_4$. Krystalle (aus Methanol). Zersetzt sich bei 147—149°. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt von 148° bis 159°.

N-Äthyl-4-nitro-anilin, 4-Nitro-äthylanilin $C_8H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_2H_5$ (H 714; E I 350). *B.* Beim Kochen von Äthyl-[4-nitro-phenyl]-urethan (S. 393) mit alkoh. Kalilauge (RYAN, CONNOLLY, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* **17** [1922/24], 127). Bei der Einw. von verd. Schwefelsäure auf Äthyl-[4-nitro-phenyl]-nitrosamin (LÉCORCHÉ, JOVINET, *C.* **1929** I, 2381). — Liefert mit 1 Mol Brom in Eisessig N-Äthyl-2-brom-4-nitro-anilin, mit 2 Mol Brom in Eisessig N-Äthyl-2.6-dibrom-4-nitro-anilin (KHARASCH, JACOBSOHN, *Am. Soc.* **43**, 1902, 1903). Gibt beim Kochen mit Quecksilber(II)-acetat in wäßr. Alkohol N-Äthyl-4-nitro-2-acetoxymercuri-anilin (Syst. Nr. 2355) (KH., J.).

N.N-Diäthyl-4-nitro-anilin, 4-Nitro-diäthylanilin $C_{10}H_{14}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$ (H 715; E I 351). Reagiert nicht mit Quecksilber(II)-acetat in siedendem verdünntem Alkohol (KHARASCH, JACOBSOHN, *Am. Soc.* **43**, 1900).

N-Propyl-4-nitro-anilin $C_9H_{12}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ (E I 351). Die aus alkoh. Lösung erhaltenen Krystalle sind triklin pinakoidal (JAEGER, *Versl. Akad. Amsterdam* **35**, 71; *C.* **1926** II, 200).

4-Nitro-diphenylamin $C_{12}H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 715; E I 351). *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-acetanilid mit Brombenzol in Gegenwart von Kaliumcarbonat und wenig Kupfer(I)-jodid und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure (DAVIS, ASHDOWN, *Am. Soc.* **46**, 1053). — Gelbe Tafeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 133—134° (RYAN, GLOVER, *Pr. irish Acad.* [B] **34** [1917/19], 99; *Chem. Abstr.* **12** [1918], 2542). Die Lösung in konz.

Schwefelsäure ist farblos und wird auf Zusatz von Natriumnitrit violett (R., G.). — Liefert bei der Bromierung in Gegenwart von Pyridin oder Chinolin und Schwefelsäure in Eisessig 4-Brom-4'-nitro-diphenylamin (s. u.) (PAPASOGLI, *R. A. L.* [5] **33** II, 109).

4-Brom-4'-nitro-diphenylamin $C_{12}H_9O_2N_2Br = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4Br$. *B.* Bei der Bromierung von 4-Nitro-diphenylamin in Gegenwart von Pyridin oder Chinolin und Schwefelsäure in Eisessig (PAPASOGLI, *R. A. L.* [5] **33** II, 109). — Orangegelbe Krystalle. F: 162°.

x-Dibrom-4-nitro-diphenylamin $C_{12}H_8O_2N_2Br_2$ s. S. 396.

2.4'-Dinitro-diphenylamin $C_{12}H_9O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (H 715). *B.* Durch Kochen von 4-Nitro-acetanilid mit 2-Brom-1-nitro-benzol bei Gegenwart von Kaliumcarbonat und etwas Kupfer(I)-jodid in Nitrobenzol und nachfolgende Verseifung mit 40%iger Schwefelsäure (DAVIS, ASHDOWN, *Am. Soc.* **46**, 1053). Als Hauptprodukt bei mehrmonatigem Aufbewahren von Diphenylamin mit Salpetersäure (D: 1,5) in Chloroform bei Zimmertemperatur (RYAN, RYAN, *Pr. irish Acad.* [B] **34** [1917/19], 214; *Chem. Abstr.* **13** [1919], 1210). Neben 4.4'-Dinitro-diphenylamin beim Nitrieren von Acetyldiphenylamin mit Salpeterschwefelsäure bei 10° und nachfolgenden Erwärmen mit konz. Salzsäure oder 40%iger Schwefelsäure (D., A., *Am. Soc.* **46**, 1053; vgl. GNEHM, WERDENBERG, *Z. ang. Ch.* **12** [1899], 1051). Zur Bildung durch Nitrierung von N-Nitroso-diphenylamin (H 715) vgl. D., A., *Am. Soc.* **46**, 1053. Beim Kochen von 4'-Nitroso-2-nitro-diphenylamin (S. **370**) mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig (CHARRIER, BERETTA, *G.* **54**, 980; *R. A. L.* [5] **33** II, 173). — F: 220—221,5° (D., A., *Am. Soc.* **46**, 1053). Leicht löslich in kaltem Toluol (D., A.). — Liefert beim Behandeln mit überschüssigem Brom in Chloroform im Sonnenlicht x-Dibrom-2.4'-dinitro-diphenylamin (s. u.) (RYAN, O'RIORDAN, *Pr. irish Acad.* [B] **34** [1917/19], 223; *Chem. Abstr.* **13** [1919], 1211).

x-Dibrom-2.4'-dinitro-diphenylamin $C_{12}H_7O_4N_3Br_2$. *B.* s. o. Entsteht ferner beim Behandeln von 2.4'-Dinitro-diphenylnitrosamin mit Brom in Chloroform im Sonnenlicht (RYAN, O'RIORDAN, *Pr. irish Acad.* [B] **34** [1917/19], 223; *Chem. Abstr.* **13** [1919], 1211). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform). F: 185—186°. Löslich in Chloroform und Alkohol.

3.4'-Dinitro-diphenylamin $C_{12}H_9O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Bei längerem Kochen von 3-Nitro-anilin mit 4-Brom-1-nitro-benzol in Gegenwart von Kaliumcarbonat, Kupferpulver und Kaliumjodid in Nitrobenzol (RYAN, GLOVER, *Pr. irish Acad.* [B] **34** [1917/19], 101; *Chem. Abstr.* **12** [1918], 2542). — Blaßgelbe Krystalle (aus Chloroform). F: 217° (TOZER, SMILES, *Soc.* **1938**, 2055). Leicht löslich in Aceton, löslich in Chloroform, schwer löslich in kaltem Alkohol (R., GL.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos und nimmt auf Zusatz von Natriumnitrit keine Färbung an (R., GL.). Gibt mit alkoh. Kalilauge eine violettrote Färbung (R., GL.).

4.4'-Dinitro-diphenylamin $C_{12}H_9O_4N_3 = (O_2N \cdot C_6H_4)_2NH$ (H 716; E I 351). *B.* Neben 2.4'-Dinitro-diphenylamin beim Nitrieren von Acetyldiphenylamin mit Salpeterschwefelsäure bei 10° und nachfolgenden Erwärmen mit konz. Salzsäure oder 40%iger Schwefelsäure (DAVIS, ASHDOWN, *Am. Soc.* **46**, 1053; vgl. GNEHM, WERDENBERG, *Z. ang. Ch.* **12** [1899], 1051). Durch Kochen von 4-Nitro-acetanilid mit 4-Brom-1-nitro-benzol bei Gegenwart von Kaliumcarbonat und wenig Kupfer(I)-jodid in Nitrobenzol und nachfolgende Verseifung mit 40%iger Schwefelsäure (D., A.). — F: 216—216,5° (D., A., *Am. Soc.* **46**, 1054). Unlöslich in kaltem Toluol (D., A.). Gibt mit alkoh. Kalilauge eine violette Färbung; wird durch konz. Schwefelsäure orangerot gefärbt und mit schwacher gelber Farbe gelöst; die Farbe wird bei Zusatz geringer Mengen Natriumnitrit kaum verändert (RYAN, RYAN, *Pr. irish Acad.* [B] **34** [1917/19], 201, 216; *Chem. Abstr.* **13** [1919], 956, 1210). — Liefert beim Behandeln mit Brom in Chloroform im Sonnenlicht x-Dibrom-4.4'-dinitro-diphenylamin (s. u.) (RYAN, O'RIORDAN, *Pr. irish Acad.* [B] **34**, 224; *Chem. Abstr.* **13** [1919], 1211).

x-Dibrom-4.4'-dinitro-diphenylamin $C_{12}H_7O_4N_3Br_2$. *B.* s. o. Entsteht ferner beim Behandeln von 4.4'-Dinitro-diphenylnitrosamin mit Brom in Chloroform im Sonnenlicht (RYAN, O'RIORDAN, *Pr. irish Acad.* [B] **34** [1917/19], 224; *Chem. Abstr.* **13** [1919], 1211). — Blaßgelbe Nadeln (aus Chloroform). F: 247°.

4-Nitro-triphenylamin $C_{18}H_{14}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(C_6H_5)_2$ (H 716; E I 351). *B.* Entsteht aus Triphenylamin (vgl. H 716) auch bei der Einw. von Natriumnitrit und alkoh. Salzsäure bei —5°, neben wenig 4-Nitroso-triphenylamin (PICCARD, *B.* **59**, 1655).

4.4'.4''-Trinitro-triphenylamin $C_{18}H_{12}O_6N_4 = (O_2N \cdot C_6H_4)_3N$ (H 717). *B.* Bei der Einw. von 3 Mol Stickstoffdioxyd auf Triphenylamin in Benzin (MADELUNG, REISS, HERR, *A.* **454**, 36). — Gelbe Nadeln (aus Aceton). Der Schmelzpunkt wurde in Übereinstimmung mit älteren Angaben (HEYDRICH, *B.* **18** [1885], 2157; HERZ, *B.* **23** [1890], 2539) bei 280° gefunden (M., R., HERR).

N-[β.β.β-Trichlor-α-methoxy-äthyl]-4-nitro-anilin $C_9H_9O_3N_2Cl_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CCl_3$. *B.* Beim Kochen von Chloral mit 4-Nitro-anilin in Methanol (WHEELER, SMITH, *Am. Soc.* **48**, 944). — Gelbe Prismen. F: 146—147°.

N-[β.β.β-Trichlor-α-äthoxy-äthyl]-4-nitro-anilin $C_{10}H_{11}O_3N_2Cl_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CCl_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (WHEELER, SMITH, *Am. Soc.* **48**, 944). — Gelbe Krystalle. Triklin (JONES). F: 138°.

N.N'-[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-bis-[4-nitro-anilin] $C_{14}H_{11}O_4N_4Cl_3 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH)_2CH\cdot CCl_3$ (H 717; E I 351). Gibt beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge N.N'-[β.β-Dichlor-α-oxy-äthyliden]-bis-[4-nitro-anilin] (S. 390) (WHEELER, SMITH, *Am. Soc.* **45**, 1839). Die bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung (E I 351) entstehende Verbindung wird als N.N'-[β.β-Dichlor-α-äthoxy-äthyliden]-bis-[4-nitro-anilin] (S. 390) formuliert (WH., SM.).

N-Benzyliden-4-nitro-anilin, Benzaldehyd-[4-nitro-anil] $C_{13}H_{10}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ (H 717; E I 351). Zur Bildung durch Nitrierung von Benzylidenanilin mit Salpeterschwefelsäure (H 717) vgl. ARNALL, LEWIS, *J. Soc. chem. Ind.* **48**, 160 T; *C.* **1929** II, 987. — Lichtabsorption in Alkohol und alkoh. Kalilauge: MOIR, *Soc.* **125**, 1549, 1551. — Setzt sich mit [3-Nitro-benzyliden]-anilin in Benzol bei 1-monatigem Aufbewahren über ein nicht isoliertes heterocyclisches Zwischenprodukt zu Benzylidenanilin und N-[3-Nitro-benzyliden]-4-nitro-anilin um; reagiert analog mit [4-Nitro-benzyliden]-anilin (INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* **121**, 2802).

N-[3-Nitro-benzyliden]-4-nitro-anilin, 3-Nitro-benzaldehyd-[4-nitro-anil] $C_{13}H_9O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-benzaldehyd mit 4-Nitro-anilin ohne Lösungsmittel (INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* **121**, 2802). — Gelbgrüne Nadeln (aus Benzol). F: 145—146°.

N-[4-Nitro-benzyliden]-4-nitro-anilin, 4-Nitro-benzaldehyd-[4-nitro-anil] $C_{13}H_9O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen 4-Nitro-benzaldehyd und 4-Nitro-anilin ohne Lösungsmittel (INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* **121**, 2802) oder in Eisessig auf dem Wasserbad (LOWY, KING, *Am. Soc.* **43**, 627). — Gelbe Prismen. F: 199—200° (I., P.), 198,5° (L., K.). Löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol, Eisessig und Aceton, schwer löslich in Wasser (L., K.).

N-[2.4-Dinitro-benzyliden]-4-nitro-anilin, 2.4-Dinitro-benzaldehyd-[4-nitro-anil] $C_{13}H_8O_6N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-anilin mit 1 Mol 2.4-Dinitro-benzaldehyd in Alkohol (LOWY, DOWNEY, *Am. Soc.* **43**, 347). — Gelbe, lichtempfindliche Nadeln (aus Alkohol). F: 169,5°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol, Eisessig und Aceton, unlöslich in Wasser.

4-Nitro-benzaldoxim-N-[4-nitro-phenyläther] $C_{13}H_9O_5N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(:O):CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Neben 4.4'-Dinitro-stilben bei der Einw. von 4-Nitroso-1-nitro-benzol auf 4-Nitro-benzylchlorid in alkoh. Kalilauge bei Zimmertemperatur (BARROW, GRIFFITHS, *Soc.* **119**, 216). — Gelbliches Krystallpulver. F: 186°. Leicht löslich in Chloroform, mäßig in Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther.

2.4-Dinitro-benzaldoxim-N-[4-nitro-phenyläther] $C_{13}H_8O_7N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(:O):CH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-benzylchlorid und 4-Nitroso-1-nitro-benzol in alkoh. Kalilauge (BARROW, GRIFFITHS, BLOOM, *Soc.* **121**, 1716). — Orangefarbene Blättchen (aus Alkohol). F: 155—158° (Zers.). Sehr leicht löslich in Chloroform, mäßig in Alkohol und Benzol, sehr schwer in Petroläther und Äther.

Acetylaceton-mono-[4-nitro-anil] $C_{11}H_{12}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Acetylaceton mit 1 Mol 4-Nitro-anilin in absol. Alkohol (MORGAN, DREW, *Soc.* **119**, 624). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 145°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Äther. Gibt mit Eisenchlorid nach einiger Zeit eine Färbung.

3-[4-Nitro-phenylimino]-d-campher, [d-Campher]-chinon-[4-nitro-anil]-(3) $C_{16}H_{18}O_3N_2 = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CO\\ C:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2\end{matrix}\right.$. *B.* Beim Eintragen von 3-[4-Nitro-phenylnitrosamino]-d-campher (Syst. Nr. 1873) in Natriumäthylat-Lösung oder besser in mit Benzol überschichtete wäßrig-alkoholische Kalilauge (FORSTER, SAVILLE, *Soc.* **119**, 794). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 136°. $[\alpha]_D$: +372,4° (Chloroform; c = 4). — Liefert beim Lösen in Eisessig oder beim Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure [d-Campher]-chinon und 4-Nitro-anilin (F., S., *Soc.* **119**, 789, 794).

3-[4-Nitro-phenyliminomethyl]-d-campher bzw. **3-[4-Nitro-anilinomethylen]-d-campher** $C_{17}H_{20}O_3N_2 = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CO\\ CH\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2\end{matrix}\right.$ bzw. $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CO\\ C:CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2\end{matrix}\right.$.

a) Höherschmelzende Form, α-Form. *B.* Neben überwiegenden Mengen der niedrigerschmelzenden Form bei der Umsetzung von 3-Oxymethylen-d-campher (E II 7, 561) mit 4-Nitro-anilin in Eisessig; Trennung durch Krystallisation aus Benzol (RUPE, SEIBERTH, KUSSMAUL, *Helv.* **3**, 63, 64). — Gelbe Blättchen (aus Benzol). F: 180—181°. Mäßig löslich in kaltem Benzol. — Geht bei längerem Aufbewahren teilweise, beim Schmelzen bei 200° quantitativ in die niedrigerschmelzende Form über. Liefert bei der Reduktion mit siedender wäßrig-alkoholischer Natrium-

hydrosulfid-Lösung 3-[4-Amino-anilinomethylen]-d-campher (Syst. Nr. 1769) und andere Produkte. Bei der Reduktion mit Eisenspänen in 50%iger Essigsäure auf dem Wasserbad erhält man N.N'-p-Phenylen-bis-[3-aminomethylen-d-campher] (Syst. Nr. 1769) und p-Phenylendiamin (R., S., K., *Helv.* 8, 67).

b) Niedrigerschmelzende Form, β-Form (H 718). *B.* s. S. 388 bei der höherschmelzenden Form. — F: 151—152° (Rupe, Seiberth, Kussmaul, *Helv.* 8, 64). Leicht löslich in kaltem Benzol. — Geht beim Kochen mit Alkohol am Sonnenlicht teilweise in die höherschmelzende Form über. Gibt bei der Reduktion dieselben Produkte wie die höherschmelzende Form.

Phenylmalondialdehyd-mono-[4-nitro-anil] bzw. **[4-Nitro-anilinomethylen]-phenylacetaldehyd** $C_{15}H_{12}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH(CHO) \cdot C_6H_5$ bzw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH:C(CHO) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von Oxymethylen-phenylacetaldehyd (E II 7, 613) mit 4-Nitroanilin (Rupe, Huber, *Helv.* 10, 852). — Existiert in mehreren Formen. Das primär erhaltene, mehr oder weniger gefärbte Kondensationsprodukt (F: 180°) gibt bei längerem Kochen mit Benzol gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 195°, beim Kochen mit Alkohol rote Nadeln, die ebenfalls bei 195° schmelzen und sich durch vorsichtiges Erhitzen in die gelben Nadeln umwandeln lassen. Löst sich in alkoh. Kalilauge mit tief dunkelroter Farbe. — Gibt ein gelbes, sehr wenig beständiges Hydrochlorid und ein in granatroten Nadeln krystallisierendes Silbersalz (?). — $AgC_{15}H_{11}O_3N_2 + NH_3$. Schwarzblaue Krystalle. F: 154° (Zers.).

Phenylmalondialdehyd-bis-[4-nitro-anil] bzw. **[4-Nitro-anilinomethylen]-phenylacetaldehyd-[4-nitro-anil]** $C_{21}H_{16}O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ bzw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Bei kurzem Kochen von Methoxymethylen-phenylacetaldehyd (E II 8, 152) mit 2 Mol 4-Nitro-anilin in alkoh. Lösung (Rupe, Huber, *Helv.* 10, 855). — Tiefrot. F: 258—260°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Löst sich in alkoh. Kalilauge mit tiefblauer Farbe.

N-[2-Oxy-benzyliden]-4-nitro-anilin, Salicylaldehyd-[4-nitro-anil] $C_{13}H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (H 718). Ist bei —70° blaßgelb, beim Schmelzpunkt tiefrot gefärbt; ist nicht phototrop (Gallagher, *Bl.* [4] 29, 689, 695).

2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-[4-nitro-anil] $C_{17}H_{12}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ (H 718). Karminrote Nadeln (aus Alkohol). F: 213° (Morgan, Reeves, *Soc.* 121, 4). Unlöslich in kalter 10%iger Natronlauge, löslich in alkoh. Natronlauge mit karminroter, langsam in Gelb übergehender Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

4-Oxy-naphthaldehyd-(1)-[4-nitro-anil] $C_{17}H_{12}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 4-Oxy-naphthaldehyd-(1) mit 4-Nitro-anilin in Alkohol (Morgan, Reeves, *Soc.* 121, 5). — Dunkelrotes Pulver (aus Alkohol). F: 238°. Löst sich in kalter 10%iger Natronlauge teilweise unter Hydrolyse mit gelber Farbe; löslich in alkoh. Natronlauge mit orangeroter Farbe, die nach einiger Zeit in Blaßgelb übergeht. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tieforange.

1-[4-Nitro-anilino]-pentandion-(2.4), ω-[4-Nitro-anilino]-acetylaceton $C_{11}H_{12}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Neben 1(oder 3)-[4-Nitro-anilino]-3(oder 1)-äthoxy-pentandion-(2.4) beim Kochen von Selenacetylaceton (E II 1, 837) mit 2 Mol 4-Nitro-anilin in absol. Alkohol (Morgan, Drew, *Soc.* 119, 623). — Gelbe Prismen (aus Alkohol oder Benzol). F: 152°. Ziemlich schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Löst sich in wäßr. Alkalilauge mit tiefroter Farbe. Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine vorübergehende Rotfärbung. — Wird bei längerem Kochen mit verd. Mineralsäuren hydrolysiert. Zersetzt sich beim Erwärmen mit 5n-Natronlauge. — Kupfersalz. Gelblichgrün.

1 (oder 3)-[4-Nitro-anilino]-3 (oder 1)-äthoxy-pentandion-(2.4), ω (oder ms)-[4-Nitro-anilino]-ms (oder ω)-äthoxy-acetylaceton $C_{13}H_{16}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ oder $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbliche Prismen oder Plättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 141° (Morgan, Drew, *Soc.* 119, 623). — Wird beim Erhitzen mit 5n-Natronlauge oder 4,5n-Schwefelsäure hydrolysiert.

Ameisensäure-[4-nitro-anilid], 4-Nitro-formanilid $C_7H_6O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CHO$ (H 718; E I 351). *B.* Als Hauptprodukt bei der Nitrierung von Formanilid mit Salpeterschwefelsäure bei 20° (Arnall, Lewis, *J. Soc. chem. Ind.* 48, 160 T; *C.* 1929 II, 986).

Essigsäure-[4-nitro-anilid], 4-Nitro-acetanilid $C_8H_8O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 719; E I 351). *B.* Beim Kochen von Anilin mit Lithiumnitrat in Acetanhydrid (Bacharach, *Am. Soc.* 49, 1526). Bildung durch Nitrierung von Acetanilid (H 719) s. S. 140. Neben geringen Mengen N-[4-Nitro-phenyl]-diacetamid beim Kochen von 4-Nitro-anilin mit 4 Mol Acetanhydrid (Raiford, Taft, Lankelma, *Am. Soc.* 46, 2052). Bei der Einw. von Keten auf 4-Nitro-anilin in Äther (van Alphen, *R.* 43, 859). — Zur Darstellung durch Nitrierung von Acetanilid mit Salpeterschwefelsäure (H 719) vgl. H. E. Fierz-David, L. Blangey, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 126.

F: 215,9° (SIDGWICK, RUBIE, *Soc.* **119**, 1014). Dampfdruck bei 100°: 0,0084 mm (S., R., *Soc.* **119**, 1023). Schmelzwärme: 4,44 kcal (aus kryoskopischen Daten berechnet) (S., R., *Soc.* **119**, 1020, 1023). Löslichkeitsdiagramm des Systems mit Wasser (kritische Lösungstemperatur 178,0°; Tripelpunkt bei 161,5° und 80% 4-Nitro-acetanilid): S., R., *Soc.* **119**, 1014, 1018. Löslichkeit in Benzol zwischen 150,6° (5,23 g in 100 g Lösung) und 197,4° (87,48 g in 100 g Lösung): S., R., *Soc.* **119**, 1016, 1020. Löslichkeit in verd. Salpetersäure + Essigsäure: FRANZEN, ENGEL, *J. pr.* [2] **102**, 172; in wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge: F., HELWERT, *J. pr.* [2] **102**, 190. Thermische Analyse des binären Systems mit 2-Nitro-acetanilid (Eutektikum bei ca. 84° und 87% 4-Nitro-acetanilid) und des ternären Systems mit 2-Nitro- und 3-Nitro-acetanilid: ARNALL, *J. Soc. chem. Ind.* **48**, 158 T; *C.* **1929** II, 986. Wärmetönung der Auflösung in Benzol: S., R., *Soc.* **119**, 1021, 1023. — Liefert bei der Oxydation mit Peressigsäure 1.4-Dinitro-benzol (BIGIAVI, *R. A. L.* [6] **5**, 587). Gibt beim Erwärmen mit Kaliumchlorat und Salzsäure (D: 1,08) Chloranil (DENIS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **35**, 376; *C.* **1927** I, 721). Geschwindigkeit der Verseifung mit 4%iger Natronlauge bei 100°: KUROTSCHKIN, Ж. **60**, 1149; *C.* **1929** I, 2749. — Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl: MARGOSCHES, KRISTEN, *B.* **56**, 1947. Quantitative Bestimmung durch Kochen mit 25%iger Natronlauge und Titration des freiwerdenden Ammoniaks (vgl. die Angaben bei 4-Nitro-anilin, S. 385): SEMIGANOWSKI, *Fr.* **72**, 27.

N-[4-Nitro-phenyl]-acetamidin $C_8H_9O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot CH_3$ bzw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C(NH_2)\cdot CH_3$. *B.* In sehr geringer Menge beim Erhitzen von Diacetamid mit 4-Nitro-anilin-hydrochlorid auf 170° (BRUNNER, HASLWANTER, *M.* **48**, 135). — Pikrat $C_8H_9O_2N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 170°.

N-Phenyl-N'-[4-nitro-phenyl]-acetamidin $C_{14}H_{13}O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(CH_3):N\cdot C_6H_5$ bzw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Nitro-anilin und Acetanilid oder von 4-Nitro-acetanilid und Anilin mit Phosphortrichlorid auf 110—120° (SEN, RÂY, *Soc.* **1926**, 647, 648). — Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 189°.

Chloressigsäure-[4-nitro-anilid] $C_8H_7O_3N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$ (H 719; E I 352). *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-anilin mit Chloressigsäure und Phosphorpentoxyd bis zum Schmelzen (WHEELER, SMITH, *Am. Soc.* **45**, 1998). — Unlöslich in Wasser, löslich in Äther und Aceton.

Dichloressigsäure-[4-nitro-anilid] $C_8H_6O_3N_2Cl_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CHCl_2$ (E I 352). *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-anilin mit Dichloressigsäure und Phosphorpentoxyd (WHEELER, SMITH, *Am. Soc.* **45**, 1841). — Blaßgelbe Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 127°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton. Löst sich in Säuren unverändert, wird durch Alkalien zersetzt.

N.N'-[β.β-Dichlor-α-oxy-äthyliden]-bis-[4-nitro-anilin] $C_{14}H_{12}O_5N_4Cl_2 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH)_2C(OH)\cdot CHCl_2$. Zur Konstitution vgl. WHEELER, SMITH, *Am. Soc.* **45**, 1839. — *B.* Beim Erhitzen von N.N'-[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-bis-[4-nitro-anilin] mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (WHEELER, GLENN, zit. bei WH., SM.). — Gelbe Prismen (aus Methanol oder Alkohol). F: 177—178°. Löslich in 75 Tln. siedendem Alkohol; löslich in siedendem Wasser, Äther, Chloroform, Benzol und kaltem Aceton. — Färbt sich am Sonnenlicht braun (WH., GL.). Liefert beim Erhitzen mit 30%iger Schwefelsäure Dichloressigsäure-[4-nitro-anilid] (WH., SM.).

N.N'-[β.β-Dichlor-α-methoxy-äthyliden]-bis-[4-nitro-anilin] $C_{15}H_{14}O_5N_4Cl_2 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH)_2C(O\cdot CH_3)\cdot CHCl_2$. Zur Konstitution vgl. WHEELER, SMITH, *Am. Soc.* **45**, 1839. — *B.* Bei vorsichtigem Erwärmen von N.N'-[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-bis-[4-nitro-anilin] (S. 388) mit Natriummethylat-Lösung (WHEELER, GLENN, zit. bei WH., SM.). — Blaßgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 176—177°. Löslich in kaltem Chloroform, Äther und Aceton, schwer löslich in kaltem Methanol und Alkohol. — Wird am Licht undurchsichtig (WH., GL.). Liefert beim Erhitzen mit 30%iger Schwefelsäure Dichloressigsäure-[4-nitro-anilid] (WH., SM., *Am. Soc.* **45**, 1841).

N.N'-[β.β-Dichlor-α-äthoxy-äthyliden]-bis-[4-nitro-anilin] $C_{16}H_{16}O_5N_4Cl_2 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH)_2C(O\cdot C_2H_5)\cdot CHCl_2$. Diese Konstitution kommt der E I 354 als N.N'-[β.β-Dichlor-β-äthoxy-äthyliden]-bis-[4-nitro-anilin] beschriebenen Verbindung zu (WHEELER, SMITH, *Am. Soc.* **45**, 1839). — Liefert beim Erhitzen mit 30%iger Schwefelsäure Dichloressigsäure-[4-nitro-anilid] (WH., SM., *Am. Soc.* **45**, 1841).

Trichloressigsäure-[4-nitro-anilid] $C_8H_5O_3N_2Cl_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CCl_3$ (H 719; E I 352). *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-anilin mit Trichloressigsäure und Phosphorpentoxyd bis zum Schmelzen (WHEELER, SMITH, *Am. Soc.* **45**, 1998).

Chloressigsäure-[N-äthyl-4-nitro-anilid] $C_{10}H_{11}O_3N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 4-Nitro-äthylanilin und Chloracetylchlorid in siedendem Toluol (GEIGY A.G., D.R.P. 473526; *Frdl.* **16**, 1039). — Krystalle. F: 144—146°.

4-Nitro-N-acetyl-diphenylamin $C_{14}H_{12}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Nitro-diphenylamin mit Acetanhydrid auf 50° unter allmählichem Zusatz von Zinkchlorid (KEHRMANN, BAUMGARTNER, *Helv.* **9**, 674). In geringer Menge beim Aufbewahren von Acetyldiphenylamin mit Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig bei 12° (K., B.). — Krystalle. F: 99—100°.

2.4'-Dinitro-N-acetyl-diphenylamin $C_{14}H_{11}O_5N_3 = (O_2N \cdot C_6H_4)_2N \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 2.4'-Dinitro-diphenylamin mit Acetanhydrid unter allmählichem Zusatz von Zinkchlorid (KEHRMANN, BAUMGARTNER, *Helv.* **9**, 675). — Krystalle (aus Benzol). F: 129—130°.

4.4'-Dinitro-N-acetyl-diphenylamin $C_{14}H_{11}O_5N_3 = (O_2N \cdot C_6H_4)_2N \cdot CO \cdot CH_3$ (H 720). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (KEHRMANN, BAUMGARTNER, *Helv.* **9**, 675). — Gelbliche Krystalle. F: 162—163°.

4-Nitro-N-chloracetyl-diphenylamin $C_{14}H_{11}O_3N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-diphenylamin mit Chloracetylchlorid in Toluol erst auf 80°, dann auf 115° (GEIGY A. G., D.R.P. 473526; *Frdl.* **16**, 1039). — Krystalle. F: 114—115°.

N.N'-Bis-[4-nitro-phenyl]-acetamidin $C_{14}H_{12}O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N{:}C(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (H 720). *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten beim Erhitzen von 4-Nitro-anilin-hydrochlorid mit Diacetamid auf 200—210° (BRUNNER, HASLWANTER, *M.* 48, 136). — Gelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 131°. Löslich in heißem Wasser.

Propionsäure-[4-nitro-anilid] $C_9H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (H 720). Zur Bildung aus Propionsäure-anilid und Salpeterschwefelsäure (H 720) vgl. ARNALL, LEWIS, *J. Soc. chem. Ind.* 48, 160 T; *C.* **1929** II, 987.

β-Chlor-propionsäure-[4-nitro-anilid] $C_9H_9O_3N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 4-Nitro-anilin und β-Chlor-propionylchlorid in siedendem Aceton (MAYER, VAN ZÜTPHEN, PHILIPPS, *B.* **60**, 860). — Krystalle (aus Alkohol). F: 208°.

Benzoesäure-[4-nitro-anilid] $C_{13}H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 720). *B.* Beim Behandeln von 4-Nitro-benzophenon-β-oxim (E II 7, 363) mit Phosphorpentachlorid in Äther (SUTTON, TAYLOR, *Soc.* **1931**, 2193; vgl. BRADY, MEHTA, *Soc.* **125**, 2301). Aus 4-Nitro-anilin und Benzoylchlorid beim Erhitzen auf 150° (CIUSA, MEGA, *G.* **58**, 839) oder beim Kochen in Pyridin (WEIL, WASSERMANN, *B.* **55**, 2539). — F: 199° (W., W.; C., M.). — Liefert beim Kochen mit $NaHSO_3$-Lösung das Natriumsalz der [4-Benzamino-phenyl]-sulfamidsäure (W., W.).

N-Phenyl-N'-[4-nitro-phenyl]-benzamidin, Benzenyl-p-nitrodiphenylamidin $C_{19}H_{15}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(C_6H_5){:}N \cdot C_6H_5$ bzw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N{:}C(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzanilid und 4-Nitro-anilin beim Erhitzen mit Phosphortrichlorid ohne Lösungsmittel auf 120—130° oder in Benzol auf 100° oder besser mit Phosphorpentachlorid in Benzol auf dem Wasserbad (CHEW, PYMAN, *Soc.* **1927**, 2320). In geringer Menge beim Aufbewahren von Benzoesäure-phenylimidchlorid mit 4-Nitro-anilin in Äther (CH., P.). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 184° (korr.). Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol und Äther, unlöslich in Chloroform und Wasser. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Salzsäure Benzoesäure-[4-nitro-anilid]. — Hydrochlorid. Krystalle. F: 261°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser.

4-Nitro-benzoesäure-[4-nitro-anilid] $C_{13}H_9O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (E I 352). *B.* Beim Behandeln von 4-Nitro-benzoesäure und 4-Nitro-anilin mit Thionylchlorid und Pyridin in der Kälte (BARNETT, NIXON, *Chem. N.* **129** [1924], 190). — F: 274°.

Thiobenzoesäure-[4-nitro-anilid] $C_{13}H_{10}O_2N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Benzoesäure-[4-nitro-anilid] mit Phosphorpentasulfid in Toluol (FRIES, *A.* **454**, 254). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 147°. Leicht löslich in Aceton, Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol, schwer in Benzin. Löslich in Natronlauge. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist hellgelb. — Gibt beim Behandeln mit Kaliumeisen(III)-cyanid in verd. Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur α.α'-Bis-[4-nitro-phenylimino]-dibenzyldisulfid (S. 392) und Benzoesäure-[4-nitro-anilid]; bei 90—100° entsteht außerdem noch 6-Nitro-2-phenyl-benzthiazol.

N-Methyl-N'-phenyl-N-[4-nitro-phenyl]-benzamidin $C_{20}H_{17}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot C(C_6H_5){:}N \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Benzoesäure-phenylimidchlorid mit N-Methyl-4-nitro-anilin in Benzol auf dem Wasserbad (CHEW, PYMAN, *Soc.* **1927**, 2321). Neben N-Methyl-N-phenyl-N'-[4-nitro-phenyl]-benzamidin (S. 392) bei der Einw. von Methyljodid auf N-Phenyl-N'-[4-nitro-phenyl]-benzamidin (s. o.) bei 100° unter Druck (CH., P., *Soc.* **1927**, 2323). — Blaßgelber Syrup. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Chloroform und Wasser. — Hydrochlorid $C_{20}H_{17}O_2N_3 + HCl + C_2H_5 \cdot OH$. Prismen (aus Alkohol). F: 226° (korr.; Zers.). Gibt den Alkohol bei 100° nicht ab. — Hydrojodid $C_{20}H_{17}O_2N_3 + HI$. Blaßgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 225° (korr.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Aceton, sehr schwer in kaltem Wasser. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 194° (korr.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in heißem Wasser.

N-Methyl-N-phenyl-N'-[4-nitro-phenyl]-benzamidin $C_{20}H_{17}O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Methylanilin auf salzsäurefreies Benzoesäure-[4-nitro-phenylimid]-chlorid (E I 352) in trockenem Äther (CHEW, PYMAN, *Soc.* **1927**, 2321). Eine weitere Bildung s. im vorangehenden Artikel. — Blaßgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 138° (korr.). Leicht löslich in Äther und heißem Alkohol, unlöslich in Chloroform, Benzol und Wasser. — Pikrat. Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 206° (korr.). Fast unlöslich in Wasser und Alkohol. Explodiert beim Erhitzen in der Flamme.

α.α'-Bis-[4-nitro-phenylimino]-dibenzyldisulfid $C_{26}H_{18}O_4N_4S_2 = [O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C(C_6H_5)\cdot S—]_2$. *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von Thiobenzoesäure-[4-nitro-anilid] mit Kaliumeisen(III)-cyanid in verd. Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur (FRIES, *A.* **454**, 255). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 145°. Leicht löslich in Aceton, schwerer in Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol, Benzin und Äther. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Wird von kalter verdünnter Natronlauge nicht angegriffen. Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge oder mit Natriumsulfid und wäßrig-alkoholischer Natronlauge Thiobenzoesäure-[4-nitro-anilid].

Oxalsäure-mono-[4-nitro-anilid], [4-Nitro-phenyl]-oxamidsäure, 4-Nitro-oxanilsäure $C_8H_6O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2H$ (H 721; E I 352). *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-anilin mit 2,5 Mol wasserfreier Oxalsäure auf 110° (H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 91).

Dimethylmalonsäure-mono-[4-nitro-anilid] $C_{11}H_{12}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Dimethylmalonsäure-monochlorid und 4-Nitro-anilin (STAUDINGER, FELIX, GEIGER, *Helv.* 8, 320). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 156° (Zers.).

Phthalsäure-mono-[4-nitro-anilid], N-[4-Nitro-phenyl]-phthalamidsäure $C_{14}H_{10}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (H 722; E I 353). *B.* Wird aus Phthalsäureanhydrid und 4-Nitro-anilin (H 722; E I 353) zweckmäßig in siedendem Chloroform hergestellt (SHERRILL, SCHAEFFER, SHOYER, *Am. Soc.* **50**, 480). Neben Phthalsäure-bis-[4-nitro-anilid] und N-[4-Nitro-phenyl]-phthalimid bei der Einw. von 1 Mol Phthalylchlorid (E II **9**, 599) auf 4-Nitro-anilin in Äther unter Kühlung, Waschen des Reaktionsprodukts mit Salzsäure und Ammoniak und Extraktion mit Alkohol (SHE., SCH., SHO., *Am. Soc.* **50**, 481; vgl. KUHARA, KOMATSU, NISHIYORI, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* **5** [1912/13], 345, 353; *Chem. Abstr.* 8 [1914], 2876) und beim Erwärmen von 4-Nitro-anilin mit 1 Mol Phthalylchlorid ohne Lösungsmittel auf dem Wasserbad und folgenden Kochen mit Wasser (SHE., SCH., SHO., *Am. Soc.* **50**, 482; vgl. DOBREFF, *B.* **28** [1895], 940). — Farblos (SHE., SCH., SHO.). — Ammoniumsalz. Gelbe Krystalle (aus Alkohol) (SHE., SCH., SHO.). — $K_2C_{14}H_8O_5N_2$. Orangerote Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol (KU., KO., N., *Mem. Coll. Sci. Kyoto* **5**, 362). Wird an der Luft gelb. — $AgC_{14}H_9O_5N_2$. Hellgelb (KU., KO., N.; SHE., SCH., SHO.). — $Ag_2C_{14}H_8O_5N_2$. Braune Krystalle (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol (SHE., SCH., SHO.).

Phthalsäure-bis-[4-nitro-anilid], N.N'-Bis-[4-nitro-phenyl]-phthalamid $C_{20}H_{14}O_6N_4 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO)_2C_6H_4$ (H 723). Unlöslich in Alkohol, löslich in heißem Eisessig unter Bildung von N-[4-Nitro-phenyl]-phthalimid (SHERRILL, SCHAEFFER, SHOYER, *Am. Soc.* **50**, 481).

4-Nitro-carbanilsäure-äthylester, [4-Nitro-phenyl]-urethan $C_9H_{10}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 723). *B.* Aus 4-Nitro-anilin und Chlorameisensäure-äthylester (vgl. H 723) in siedendem Benzol (RYAN, CONNOLLY, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* **17** [1922/24], 130; *Chem. Abstr.* **17** [1923], 1792). Neben anderen Produkten beim Behandeln von N-Äthyl-carbanilsäure-äthylester mit Salpetersäure (D: 1,52) bei gewöhnlicher Temperatur (R., C., *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* **17**, 128). — F: 132°. — Gibt bei weiterer Einw. von Salpetersäure [2.4-Dinitro-phenyl]-urethan.

4-Nitro-carbanilsäure-chlorid, Chlorameisensäure-[4-nitro-anilid] $C_7H_5O_3N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot COCl$ (H 723). *B.* Aus 4-Nitro-anilin und Phosgen in Toluol, Nitrobenzol, Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff bei Raumtemperatur oder bei gelinder Wärme (Höchster Farbw., D.R.P. 318237, 319969; *C.* **1920** II, 691, 777; *Frdl.* **13**, 236, 237).

4-Nitro-phenylharnstoff $C_7H_7O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 723; E I 353). WHEELER, WALKER (*Am. Soc.* **47**, 2793) konnten diese Verbindung nicht durch Hydrolyse von 4-Nitro-phenylcyanamid (H 723) erhalten; vgl. jedoch STOLLÉ, HENKE-STARK, *J. pr.* [2] **124**, 291. — F: 232° (Zers.) (ST., H.-ST.).

N-Phenyl-N'-[4-nitro-phenyl]-harnstoff $C_{13}H_{11}O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (H 723). *B.* Entsteht wahrscheinlich neben anderen Produkten beim Behandeln von N.N'-Diphenyl-harnstoff mit 6 Mol Salpetersäure (D: 1,51) in Eisessig oder mit 4—6 Mol Salpetersäure in Tetrachlorkohlenstoff (RYAN, O'TOOLE, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* **17** [1922/24], 146, 147; *Chem. Abstr.* **17** [1923], 1792).

N.N'-Bis-[4-nitro-phenyl]-harnstoff $C_{13}H_{10}O_5N_4 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH)_2CO$ (H 723; E I 353). *B.* und *Darst.* Zur Bildung aus 4-Nitro-anilin und Phosgen (E I 353) vgl. Höchster Farbw., D.R.P. 319970; *C.* **1920** IV, 132; *Frdl.* **13**, 238. Durch Erhitzen von 2 Mol 4-Nitro-anilin mit 1 Mol Harnstoff auf 190° (RYAN, O'TOOLE, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* **17** [1922/24], 146; *Chem. Abstr.* **17** [1923], 1792). Aus 4-Nitro-carbanilsäure-chlorid und 4-Nitro-anilin in heißem Nitrobenzol (Höchster Farbw.). Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,51) auf N.N'-Diphenyl-harnstoff, auch in Eisessig oder Tetrachlorkohlenstoff (R., O'T., *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* **17**, 146, 147). Beim Behandeln von N.N'-Dinitro-N.N'-diphenyl-harnstoff mit Stickstofftetroxyd in Eisessig oder mit 1—6 Mol Salpetersäure (D: 1,51) (R., O'T., *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* **17**, 146, 148).

4-Nitro-phenylcyanamid $C_7H_5O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CN$ (H 724). *B.* Beim Kochen von 1-[4-Nitro-phenyl]-tetrazol mit 3 n-Natronlauge (STOLLÉ, HENKE-STARK, *J. pr.* [2] **124**, 290). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmilzt beim Eintauchen in ein auf 180—190° erhitztes Bad unter Rotfärbung, wird wieder fest und schmilzt bei weiterem Erhitzen bis 300° nicht mehr (ST., H.-ST.; vgl. PIERRON, *Bl.* [3] **33** [1905], 73; *A. ch.* [8] **15**, 179). — Gibt beim Erhitzen mit alkoholischer oder wäßrig-alkoholischer Salzsäure 4-Nitro-phenylharnstoff (S. 392) (P.; ST., H.-ST.; vgl. dagegen WHEELER, WALKER, *Am. Soc.* **47**, 2793). — Natriumsalz. Orangerote Blättchen (aus Wasser) (ST., H.-ST.).

N.N'-Bis-[4-nitro-phenyl]-guanidin $C_{13}H_{11}O_4N_5 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH)_2C:NH$. *B.* Aus 2 Mol 4-Nitro-anilin und 1 Mol Bromcyan in Wasser bei 80—85° (NAUNTON, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 378 T; *C.* **1927** I, 368). — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 222°, wird wieder fest und ist dann bei 285° noch nicht geschmolzen. — Verhalten als Vulkanisationsbeschleuniger: N.

4-Nitro-phenylthioharnstoff $C_7H_7O_2N_3S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-phenylsenföl mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1703, 1707). — Gelbes krystallinisches Pulver. F: 189—190° (korr.).

N.N'-Bis-[4-nitro-phenyl]-thioharnstoff $C_{13}H_{10}O_4N_4S = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH)_2CS$. *B.* Beim Kochen von 2 Mol 4-Nitro-anilin mit 1 Mol Thiophosgen in Wasser (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1703, 1707). — Orangebraunes krystallinisches Pulver. F: 195—196° (korr.) (D., G.; vgl. NAUNTON, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 377 T; *C.* **1927** I, 368). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure das Hydrochlorid einer Verbindung $C_{13}H_{12}N_4$(?) (s. u.) (GUHA, BANERJEE, *J. indian Inst. Sci.* [A] **11**, 232, 237; *C.* **1929** I, 1683). Gibt beim Kochen mit Brom in Chloroform und Behandeln des Reaktionsprodukts mit schwefliger Säure 6-Nitro-2-[4-nitro-anilino]-benzthiazol (Syst. Nr. 4278) (DYSON, HUNTER, SOYKA, *Soc.* **1929**, 464). — Verhalten als Vulkanisationsbeschleuniger: N.

Verbindung $C_{13}H_{12}N_4$ („p-Aminophenyl-p-phenylen-guanidin"). *B.* s. o. Entsteht ferner bei der Einw. von Salzsäure auf N.N'-Bis-[4-acetamino-phenyl]-thioharnstoff (Syst. Nr. 1773) (GUHA, BANERJEE, *J. indian Inst. Sci.* [A] **11**, 238; *C.* **1929** I, 1683). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 295° (Zers.). — Färbt sich an der Luft allmählich schwarz. Läßt sich diazotieren und mit β-Naphthol zu einem tiefroten unlöslichen Azofarbstoff kuppeln. Gibt ein oberhalb 300° schmelzendes Acetylderivat. Das Hydrochlorid gibt mit Phenylsenföl in siedendem Wasser eine oberhalb 300° schmelzende, unlösliche Verbindung $C_{20}H_{17}N_5S$. — $C_{13}H_{12}N_4 + 2HCl + 2H_2O$. Tafeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt nicht bis 300°.

[4-Nitro-anilinoformyl]-[4-nitro-anilinothioformyl]-sulfid $C_{14}H_{10}O_5N_4S_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus Äthylxanthogenameisensäureäthylester (E II **3**, 154) und 4-Nitro-anilin in Alkohol unter Kühlung (GUHA, DUTTA, *J. indian chem. Soc.* **6**, 74; *C.* **1929** I, 2780). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 95—96°. Löslich in verd. Alkalien, unlöslich in Säuren.

N-Methyl-4-nitro-carbanilsäure-methylester $C_9H_{10}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 724). *B.* Aus N-Methyl-4-nitro-anilin und Chlorameisensäure-methylester in Wasser, Äther oder Chloroform (VAN ROMBURGH, *R.* 48, 923). Beim Eintragen von N-Methyl-carbanilsäure-methylester in überschüssige Salpetersäure (D: 1,4) (VAN R.). — F: 110—111°.

N-Methyl-4-nitro-carbanilsäure-äthylester $C_{10}H_{12}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von N-Methyl-carbanilsäure-äthylester mit überschüssiger Salpetersäure (D: 1,4) (VAN ROMBURGH, *R.* 48, 925). — Schwach gelblich. F: 45°. — Gibt beim Kochen mit Kalilauge N-Methyl-4-nitro-anilin.

N.N'-Dimethyl-N.N'-bis-[4-nitro-phenyl]-harnstoff $C_{15}H_{14}O_5N_4 = [O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)]_2CO$. *B.* Beim Behandeln von N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-harnstoff mit Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure bei Zimmertemperatur (APARD, *Mém. Poud.* **22**, 180; *C.* **1927** II, 2531). — Krystalle (aus Alkohol). F: 156—157°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, leicht in Aceton und Essigester. — Beim Behandeln mit verd. Schwefelsäure entsteht N-Methyl-4-nitro-anilin. — Gibt mit Kalilauge in Aceton eine rote Färbung.

N-Äthyl-4-nitro-carbanilsäure-äthylester, Äthyl-[4-nitro-phenyl]-urethan $C_{11}H_{14}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben anderen Produkten beim Nitrieren von N-Äthyl-carbanilsäure-äthylester mit Stickstofftetroxyd in Tetrachlorkohlenstoff, mit rauchender Salpeter-

säure oder mit Salpetersäure wechselnder Konzentration in Eisessig oder Tetrachlorkohlenstoff (RYAN, CONNOLLY, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* 17 [1922/24], 126—129; *Chem. Abstr.* 17 [1923], 1792). — Krystalle (aus Alkohol). F: 55—56°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Äther, löslich in Chloroform und Ligroin, schwer löslich in Petroläther und Benzol, unlöslich in Wasser sowie in verd. Säuren und Alkalien. — Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge N-Äthyl-4-nitro-anilin. Bei weiterer Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure entsteht erst [2.4-Dinitro-phenyl]-urethan, dann Pikrylurethan.

N.N'-Diäthyl-N.N'-bis-[4-nitro-phenyl]-harnstoff $C_{17}H_{18}O_5N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Behandeln von N.N'-Diäthyl-N.N'-diphenyl-harnstoff mit Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure bei Zimmertemperatur oder mit Stickoxyden (APARD, *Mém. Poud.* 22, 180; *C.* 1927 II, 2531). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 147°. — Bei der Verseifung entsteht N-Äthyl-4-nitro-anilin. — Gibt mit Kalilauge in Aceton eine rote Färbung.

Phenyl-[4-nitro-phenyl]-carbamidsäure-äthylester, 4-Nitro-diphenylurethan $C_{15}H_{14}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Diphenylurethan (S. 240) mit kalter Salpetersäure (D: 1,42) oder mit 3 Mol rauchender Salpetersäure in Chloroform (RYAN, DONNELLAN, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* 17 [1922/24], 114, 116; *Chem. Abstr.* 17 [1923], 1791). — Prismen (aus Alkohol). F: 68°. Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol und Aceton, schwer in Petroläther. — Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad 4-Nitro-diphenylamin.

[2-Nitro-phenyl]-[4-nitro-phenyl]-carbamidsäure-äthylester, 2.4'-Dinitro-diphenylurethan $C_{15}H_{13}O_6N_3 = (O_2N\cdot C_6H_4)_2N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 724). *B.* Entsteht aus Diphenylurethan (vgl. H 724) auch bei der Einw. von rauchender Salpetersäure in Tetrachlorkohlenstoff oder von Stickstofftetroxyd in Tetrachlorkohlenstoff, neben Bis-[4-nitro-phenyl]-carbamidsäure-äthylester (RYAN, DONNELLAN, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* 17 [1922/24], 116, 117; *Chem. Abstr.* 17 [1923], 1791).

Bis-[4-nitro-phenyl]-carbamidsäure-äthylester, 4.4'-Dinitro-diphenylurethan $C_{15}H_{13}O_6N_3 = (O_2N\cdot C_6H_4)_2N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 724). *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Sehr leicht löslich in Aceton, löslich in Äther und Chloroform, fast unlöslich in Petroläther (RYAN, DONNELLAN, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* 17 [1922/24], 115; *Chem. Abstr.* 17 [1923], 1791). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb. — Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge 4.4'-Dinitro-diphenylamin.

N.N'-Diphenyl-N-[4-nitro-phenyl]-harnstoff $C_{19}H_{15}O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (H 724). *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Diphenyl-O-[4-nitro-phenyl]-isoharnstoff (S. 246) auf 160° (SHORT, SMITH, *Soc.* 121, 1807).

4-Nitro-phenylisocyanat $C_7H_4O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N{:}CO$ (H 725). *B.* Aus 4-Nitro-benzoesäure-bromamid (H 9, 396) beim Kochen mit Quecksilberdiphenyl in Benzol (KHARASCH, *Am. Soc.* 43, 1893). — *Darst.* Durch Umsetzung von 4-Nitro-anilin mit einem geringen Überschuß an Phosgen (vgl. H 725) in Essigester, zuletzt bei Siedetemperatur und Umkrystallisieren des Reaktionsprodukts aus Tetrachlorkohlenstoff (SHRINER, HORNE, COX, *Org. Synth.* 14 [1934], 72; Coll. Vol. II [1943], 453). — Hellgelbe Nadeln. Die frisch dargestellte Substanz schmilzt bei 56—57°; Kp_{18}: 160—162° (SH., H., C.). — Nimmt leicht Wasser auf unter Bildung von N.N'-Bis-[4-nitro-phenyl]-harnstoff (SH., H., C.). Liefert beim Behandeln mit Dimethylketen und wenig Trimethylamin in Äther bei —80° in Stickstoffatmosphäre die Verbindung $(C_{26}H_{26}O_9N_4)_x$ (STAUDINGER, FELIX, GEIGER, *Helv.* 8, 319).

Verbindung $(C_{26}H_{26}O_9N_4)_x$. Mol.-Gewicht in siedendem Chloroform: ca. 2500 (STAUDINGER, FELIX, GEIGER, *Helv.* 8, 320). — *B.* s. o. — Gelblichgrünes amorphes Pulver (aus Aceton + Alkohol). Sintert bei 145° und zerfällt bei ca. 155° in die Ausgangsstoffe. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwer in Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther und Alkohol. — Liefert beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge in der Kälte [4-Nitro-phenyl]-urethan, Dimethylmalonsäure-mono-[4-nitro-anilid], Isobuttersäure und Kohlendioxyd.

4-Nitro-phenylisothiocyanat, 4-Nitro-phenylsenföl $C_7H_4O_2N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N{:}CS$ (H 725). Zur Bildung aus 4-Nitro-anilin und Thiophosgen (H 725) vgl. DYSON, GEORGE, *Soc.* 125, 1702, 1707; COGHILL, JOHNSON, *Am. Soc.* 47, 187; BROWNE, DYSON, *Soc.* 1931, 3299. — F: 121° bis 122° (korr.) (D., G.), 112° (C., J.; B., D.). Leicht löslich in Alkohol (D., G.).

Salicylsäure-[4-nitro-anilid] $C_{13}H_{10}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$ (H 726). Überführung in einen Triphenylmethanfarbstoff durch Kondensation mit Paraformaldehyd in konz. Schwefelsäure und Oxydation des Reaktionsprodukts im Gemisch mit Salicylsäure: DURAND & HUGUENIN, D.R.P. 370468; *C.* 1923 II, 1116; *Frdl.* 14, 731.

Oximinoessigsäure-[4-nitro-anilid] $C_8H_7O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH{:}N\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-anilin mit Chloralhydrat und Hydroxylaminsulfat in schwefelsaurer Lösung (BORSCHE, WEUSSMANN, FRITZSCHE, *B.* 57, 1151). — Krystalle (aus Alkohol oder verd. Alkohol).

F: 204—206° (B., W., F.; vgl. a. RUPE, KERSTEN, *Helv.* **9**, 579 Anm.). — Gibt beim Aufbewahren mit Salpetersäure (D: 1,5) Oximinoessigsäure-[2.4-dinitro-anilid] (B., F., *B.* **59**, 273). Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid 4-Nitro-acetanilid (B., F., *B.* **59**, 274 Anm.).

N.N'-[β.β-Dichlor-β-äthoxy-äthyliden]-bis-[4-nitro-anilin] $C_{16}H_{16}O_5N_4Cl_2 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH)_2CH\cdot CCl_2\cdot O\cdot C_2H_5$ (E I 354). Wurde von WHEELER, SMITH (*Am. Soc.* **45**, 1839) als N.N'-[β.β-Dichlor-α-äthoxy-äthyliden]-bis-[4-nitro-anilin] (S. 390) erkannt.

Acetessigsäure-[4-nitro-anilid] $C_{10}H_{10}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ (E I 354). *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-anilin mit Acetessigester und etwas Pyridin in Xylol auf ca. 135° (FIERZ-DAVID, ZIEGLER, *Helv.* **11**, 780). — F: 119°.

2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(6)-[4-nitro-anil]-(4) $C_{16}H_{10}O_7N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Naphthochinon-(1.2)-disulfonsäure-(4.6) und 4-Nitro-anilin (CASSELLA & Co., D.R.P. 400565; *C.* **1924** II, 2559; *Frdl.* **14**, 755). — Gibt bei der Einw. einer Lösung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure einen schwarzen Beizenfarbstoff.

O
·OH
$HO_3S\cdot$
$N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$

N-Chlor-4-nitro-acetanilid $C_8H_7O_3N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NCl\cdot CO\cdot CH_3$ (H 726). Gleichgewicht der Reaktion $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NCl\cdot CO\cdot CH_3 + H_2O \rightleftharpoons O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3 + HOCl$ in 20%iger Essigsäure bei 25°: SOPER, SMITH, *Soc.* **1928**, 140.

N.N-Dichlor-4-nitro-anilin, 4-Nitro-phenyldichloramin $C_6H_4O_2N_2Cl_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NCl_2$. *B.* Aus 4-Nitro-anilin durch Einw. einer äther. Lösung von unterchloriger Säure bei —20° (GOLDSCHMIDT, STROHMENGER, *B.* **55**, 2455). — Sehr unbeständige rötlichgelbe Prismen. F: ca. 50°. Leicht löslich in Äther, schwer in Alkohol, sehr schwer in Petroläther. — Spaltet bei 0° langsam Chlor ab; ist bei —80° mehrere Tage haltbar; färbt sich bei Zimmertemperatur innerhalb weniger Minuten rot, entwickelt Chlor und geht in eine dunkelgefärbte Masse über, die nach kurzer Zeit unter Umwandlung in 4.4'-Dinitro-azobenzol verpufft. Gibt bei der Zersetzung in Äthylbenzoat-Lösung bei Zimmertemperatur und beim Behandeln mit Ammoniak oder Natriumäthylat-Lösung in Äther bei —20° oder mit Kaliumjodid in Äther + verd. Alkohol 4.4'-Dinitro-azobenzol. Bei der Zersetzung der Lösungen in Äther oder Acetanhydrid und beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Äther bei —20° bildet sich 2.6-Dichlor-4-nitro-anilin; bei der Zersetzung in Petroläther-Lösung entstehen 4.4'-Dinitro-azobenzol und 2.6-Dichlor-4-nitro-anilin nebeneinander.

3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-[4-nitro-anilid] $C_{12}H_9O_6N_3S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid und 4-Nitro-anilin in Pyridin (BELL, *Soc.* **1929**, 2788). — Prismen (aus Eisessig). F: 180°. — Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-[2.4-dinitro-anilid].

p-Toluolsulfonsäure-[4-nitro-anilid] $C_{13}H_{12}O_4N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (H 726). Zur Bildung aus 4-Nitro-anilin und p-Toluolsulfochlorid vgl. HALBERKANN, *B.* **54**, 1840.

Benzol-trisulfonsäure-(1.3.5)-bis-[4-nitro-anilid] $C_{18}H_{14}O_{11}N_4S_3 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2)_2C_6H_3\cdot SO_3H$. — Pyridinsalz $C_5H_5N + C_{18}H_{14}O_{11}N_4S_3$ s. H **20**, 209.

p-Toluolsulfonsäure-[N-methyl-4-nitro-anilid] $C_{14}H_{14}O_4N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (E I 354). *B.* Neben geringeren Mengen p-Toluolsulfonsäure-[N-methyl-2-nitro-anilid] beim Behandeln von p-Toluolsulfonsäure-methylanilid mit warmer Salpetersäure (BELL, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 1129). Durch Einw. von Dimethylsulfat auf p-Toluolsulfonsäure-[4-nitro-anilid] (HALBERKANN, *B.* **54**, 1840). — F: 176° (H.), 175—176° (B., R.). Sehr schwer löslich in Alkohol (H.).

N.N-Di-p-toluolsulfonyl-4-nitro-anilin $C_{20}H_{18}O_6N_2S_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäure-[4-nitro-anilid] und p-Toluolsulfochlorid in Pyridin (BELL, *Soc.* **1929**, 2788). — Tafeln (aus Eisessig). F: 219°.

N-Nitroso-N-methyl-4-nitro-anilin, Methyl-[4-nitro-phenyl]-nitrosamin $C_7H_7O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(NO)\cdot CH_3$ (H 727; E I 354). *B.* Neben Methylphenylnitrosamin beim Erwärmen von Dimethylanilin mit Tetranitromethan und Pyridin in Alkohol auf dem Wasserbad (SCHMIDT, FISCHER, *B.* **53**, 1539). Aus 4-Nitro-dimethylanilin bei der Einw. von überschüssigem Natriumnitrit und verd. Salzsäure bei Zimmertemperatur (MACMILLAN, READE, *Soc.* **1929**, 2866) und beim Erhitzen mit Tetranitromethan und Eisessig in Alkohol im Rohr auf 100° (SCHMIDT, Mitarb., *B.* **55**, 1758). Aus N-Methyl-N-phenyl-harnstoff beim Behandeln mit Stickstofftetroxyd oder Stickoxyden in Alkohol oder mit Natriumnitrit und verd. Salpetersäure auf dem Wasserbad (RYAN, SWEENEY, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* **17** [1922/24], 159, 160; *Chem. Abstr.* **17** [1923], 1793). Beim Erwärmen von Methylphenylnitrosamin (vgl. H 728) mit Salpetersäure (D: 1,51) in Alkohol (RYAN, Sw.). — F: 104° (MACM., R.), 99—100° (RYAN, Sw.). — Die Überführung in N-Methyl-4-nitro-anilin (H 728) läßt sich auch durch Erwärmen mit Harnstoff oder Thioharnstoff und verd. Schwefelsäure auf 50—100° bewirken (MACM., R., *Soc.* **1929**, 586).

N-Nitroso-N-äthyl-4-nitro-anilin, Äthyl-[4-nitro-phenyl]-nitrosamin $C_8H_9O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(NO)\cdot C_2H_5$ (H 728). *B.* Neben Äthylphenylnitrosamin beim Erwärmen von Diäthylanilin mit Tetranitromethan und Pyridin in Alkohol auf dem Wasserbad (SCHMIDT, FISCHER, *B.* **53**, 1539). Durch Nitrierung von Äthylphenylnitrosamin in Eisessig (LÉCORCHÉ, JOVINET, *C.* **1929** I, 2381). — Flüchtig mit Wasserdampf (L., J.). — Gibt bei der Behandlung mit verd. Schwefelsäure N-Äthyl-4-nitro-anilin (L., J.).

N-Nitroso-4-nitro-diphenylamin, 4-Nitro-diphenylnitrosamin $C_{12}H_9O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(NO)\cdot C_6H_5$ (H 728; E I 355). *B.* Neben wenig Diphenylnitrosamin bei der Einw. von Stickstoffdioxyd auf Diphenylamin in Benzol + Petroläther (WIELAND, *B.* **54**, 1781). Zur Bildung durch Nitrierung von N-Nitroso-diphenylamin in Eisessig (H 728) vgl. RYAN, RYAN, *Pr. irish Acad.* [B] **34** [1917/19], 200; *Chem. Abstr.* **13** [1919], 956. Neben Diphenylnitrosamin und anderen Produkten bei der Einw. von Stickoxyd auf Diphenylstickstoffoxyd in absol. Äther unter Eiskühlung (W., ROTH, *B.* **53**, 218). — F: 133° (W., ROTH). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine tiefviolette Färbung (R., R., *Pr. irish Acad.* [B] **34**, 200, 216). — Liefert beim Behandeln mit Brom in Chloroform im Sonnenlicht x-Dibrom-4-nitro-diphenylamin (s. u.) (RYAN, O'RIORDAN, *Pr. irish Acad.* [B] **34**, 222); PAPASOGLI (*R. A. L.* [5] **33** II, 108) erhielt bei der Bromierung in Eisessig oder Chloroform ein von 205—209° schmelzendes Gemisch von Di- und Tribromderivaten. Gibt bei wochenlangem Aufbewahren mit 6 Mol Salpetersäure (D: 1,43) in Eisessig 2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenylamin und wahrscheinlich 4.4'-Dinitro-diphenylnitrosamin(?) (R., R., *Pr. irish Acad.* [B] **34**, 203). Liefert beim Kochen mit Alkohol und etwas Kalilauge hauptsächlich 4-Nitro-diphenylamin (R., R., *Pr. irish Acad.* [B] **34**, 200).

x-Dibrom-4-nitro-diphenylamin $C_{12}H_8O_2N_2Br_2$. *B.* Beim Behandeln von 4-Nitro-diphenylnitrosamin mit Brom in Chloroform im Sonnenlicht (RYAN, O'RIORDAN, *Pr. irish Acad.* [B] **34** [1917/19], 222; *Chem. Abstr.* **13** [1919], 1211). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform). Schmilzt bei ca. 216°. Löslich in Chloroform, Alkohol und Benzol.

4-Brom-N-nitroso-4'-nitro-diphenylamin, 4-Brom-4'-nitro-diphenylnitrosamin $C_{12}H_8O_3N_3Br = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(NO)\cdot C_6H_4Br$. *B.* Beim Leiten von Stickoxyden in eine Lösung von 4-Brom-4'-nitro-diphenylamin in Eisessig (PAPASOGLI, *R. A. L.* [5] **33** II, 109). — Gelb (aus Benzol durch Ligroin). F: 151° (Zers.). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine blaue Färbung. — Spaltet leicht Stickoxyd ab.

N-Nitroso-2.4'-dinitro-diphenylamin, 2.4'-Dinitro-diphenylnitrosamin $C_{12}H_8O_5N_4 = (O_2N\cdot C_6H_4)_2N\cdot NO$ (H 728). *B.* Neben anderen Produkten bei wochenlangem Aufbewahren von Diphenylnitrosamin mit 2 oder mehr Mol Salpetersäure (D: 1,43) (RYAN, RYAN, *Pr. irish Acad.* [B] **34** [1917/19], 201; *Chem. Abstr.* **13** [1919], 956). — Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Wird durch konz. Schwefelsäure dunkelorange gefärbt. Färbt sich beim Erwärmen auf dem Wasserbad orangegelb. — Liefert beim Behandeln mit Brom in Chloroform im Sonnenlicht x-Dibrom-2.4'-dinitro-diphenylamin (S. 387) (RYAN, O'RIORDAN, *Pr. irish Acad.* [B] **34**, 224; *Chem. Abstr.* **13** [1919], 1211).

N-Nitroso-4.4'-dinitro-diphenylamin, 4.4'-Dinitro-diphenylnitrosamin $C_{12}H_8O_5N_4 = (O_2N\cdot C_6H_4)_2N\cdot NO$ (H 728; E I 355). *B.* Neben 2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenylamin bei wochenlangem Aufbewahren von 4-Nitro-diphenylnitrosamin mit 6 Mol Salpetersäure (D: 1,43) in Eisessig (RYAN, RYAN, *Pr. irish Acad.* [B] **34** [1917/19], 203; *Chem. Abstr.* **13** [1919], 956). Entsteht wahrscheinlich beim Einleiten von Stickoxyden oder Stickstoffdioxyd in eine Lösung von N.N-Diphenyl-harnstoff in Eisessig (RYAN, O'TOOLE, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* **17** [1922/24], 150; *Chem. Abstr.* **17** [1923], 1792). — Liefert beim Behandeln mit Brom in Chloroform im Sonnenlicht x-Dibrom-4.4'-dinitro-diphenylamin (S. 387) (RYAN, O'RIORDAN, *Pr. irish Acad.* [B] **34**, 225; *Chem. Abstr.* **13** [1919], 1211).

N.4.4'-Trinitro-diphenylamin, Bis-[4-nitro-phenyl]-nitramin, 4.4'-Dinitro-diphenylnitramin $C_{12}H_8O_6N_4 = (O_2N\cdot C_6H_4)_2N\cdot NO_2$. *B.* Beim Einleiten von Stickoxyd in eine Lösung von 4.4'-Dinitro-diphenylstickstoffoxyd (Syst. Nr. 1932) in Chloroform (WIELAND, ROTH, *B.* **53**, 227). — Krystalle. — Zersetzt sich beim Umkrystallisieren aus Essigester unter Bildung von 4.4'-Dinitro-diphenylamin; dieses bildet sich auch beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge und Versetzen der erhaltenen roten Lösung mit Wasser. [JACOBSHAGEN]

4-Fluor-2-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2F$, Formel I (E I 355). *B.* Durch Nitrierung von 4-Fluor-acetanilid mit Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig + Acetanhydrid und Kochen des entstandenen Acetylderivats mit konz. Salzsäure (VAN HOVE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **12**, 811; *C.* **1927** I, 884). — F: 95°.

4-Chlor-2-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2Cl$, Formel II (H 729; E I 355). *B.* Beim Behandeln von 2-Nitro-anilin mit p-Toluolsulfonsäure-dichloramid und Salzsäure (BRADFIELD, ORTON, ROBERTS, *Soc.* **1928**, 784). Beim Erhitzen von 2.5-Dichlor-1-nitro-benzol (vgl. H 729; E I 355) mit Ammoniumacetat in Eisessig (Soc. Chim. de la Grande Paroisse, D. R. P. 376796; *Frdl.* **14**, 402) oder

mit Ammoniumcarbonat und Kupfercarbonat in Glykol auf 130—140° (MATTER, D.R.P. 375793; *C.* **1924** I, 967; *Frdl.* **14**, 403). Bei der Einw. von äther. Salzsäure auf N.N-Dichlor-2-nitro-anilin (S. **373**) bei —20° (GOLDSCHMIDT, STROHMENGER, *B.* **55**, 2461). — Gibt beim Behandeln mit p-Toluolsulfonsäure-dichloramid und Natriumjodid in Eisessig 4-Chlor-6-jod-2-nitro-anilin (S. **405**) (BR., O., R.). — Anwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 386054, 390627, 402868; *Frdl.* **14**, 1006, 1022, 1024; I. G. Farbenind., D.R.P. 436790; *C.* **1927** I, 186; *Frdl.* **15**, 491.

N.N-Dimethyl-4-chlor-2-nitro-anilin, 4-Chlor-2-nitro-dimethylanilin $C_8H_9O_2N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot N(CH_3)_2$ (H 729). *B.* Durch Nitrieren von 4-Chlor-dimethylanilin in 75%iger Schwefelsäure, anfangs unter Kühlung (CLEMO, SMITH, *Soc.* **1928**, 2419). — Rote Prismen (aus Methanol). F: 56° (korr.). Thermische Analyse des Systems mit 4-Chlor-3-nitro-dimethylanilin (Eutektikum bei 35,1° und ca. 58% 4-Chlor-2-nitro-dimethylanilin): CL., SM., *Soc.* **1928**, 2415.

NH_2, NO_2, F — I. NH_2, NO_2, Cl — II. NO_2, Cl·⟨ ⟩·NH·⟨ ⟩·Cl — III. NH_2, NO_2, Cl — IV. NH_2, Cl, NO_2 — V.

4.4′-Dichlor-2-nitro-diphenylamin $C_{12}H_8O_2N_2Cl_2$, Formel III. *B.* Beim Kochen von 2.5-Dichlor-1-nitro-benzol mit 4-Chlor-anilin in Isoamylalkohol bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat (BLOM, *Helv.* **4**, 1038). — Rotbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 149—150°.

N.N′-Methylen-bis-[4-chlor-2-nitro-anilin], Litholechtgelb GG (vgl. *Schultz Tab.*, Nr. 25) $C_{13}H_{10}O_4N_4Cl_2 = (O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH)_2CH_2$. *B.* Bei der Kondensation von 4-Chlor-2-nitro-anilin mit Formaldehyd (BASF, D.R.P. 220630; *Frdl.* **10**, 946; ROWE, LEVIN, *J. Soc. Dyers Col.* **38**, 203; *C.* **1923** II, 34). — Orangegelbe Prismen (aus Eisessig). F: 266° (R., L.).

4-Chlor-2-nitro-acetanilid $C_8H_7O_3N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 730; E I 356). Liefert beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure bei —5° 4-Chlor-2.5-dinitro-acetanilid und 4-Chlor-2.3-dinitro-acetanilid (HOLLEMAN, *R.* **39**, 444).

5-Chlor-2-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2Cl$, Formel IV (H 730; E I 356). *B.* Zur Bildung aus 3-Chlor-acetanilid durch Nitrierung und Verseifung (H 730) vgl. MAYES, TURNER, *Soc.* **1928**, 692; HODGSON, KERSHAW, *Soc.* **1929**, 2919. — Anwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 402868; *C.* **1924** II, 2503; *Frdl.* **14**, 1024.

N.N′-Methylen-bis-[5-chlor-2-nitro-anilin] $C_{13}H_{10}O_4N_4Cl_2 = (O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH)_2CH_2$ (H 731). Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 224° (ROWE, LEVIN, *J. Soc. Dyers Col.* **38**, 203; *C.* **1923** II, 34). — Färbt Acetylcellulose gelb (I. G. Farbenind., D.R.P. 428176; *C.* **1926** II, 647; *Frdl.* **15**, 877).

5-Chlor-2-nitro-acetanilid $C_8H_7O_3N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 731; E I 356). *B.* Zur Bildung durch Nitrierung von 3-Chlor-acetanilid (E I 356) vgl. FRANZEN, ENGEL, *J. pr.* [2] **102**, 184; HODGSON, KERSHAW, *Soc.* **1929**, 2919. Entsteht beim Behandeln von 5-Chlor-2-nitro-anilin mit Acetylchlorid und Acetanhydrid (vgl. a. H 731) (HODGSON, HANDLEY, *Soc.* **1928**, 164). Trennung von 3-Chlor-4-nitro-acetanilid auf Grund der verschiedenen Löslichkeit in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (FR., E.). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 115° (FR., E.). 1 g löst sich in 45 cm³ siedendem Wasser. — Gibt mit Natriumdisulfid in siedendem verdünntem Alkohol 4.4′-Dinitro-3.3′-bis-acetamino-diphenyldisulfid (Syst. Nr. 1840) (H., H.).

Essigsäure-[N-phenyl-5-chlor-2-nitro-anilid], 5-Chlor-2-nitro-N-acetyl-diphenylamin $C_{14}H_{11}O_3N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 5-Chlor-2-nitro-diphenylamin (H 731) mit Acetanhydrid und Zinkchlorid auf dem Wasserbad (KEHRMANN, BAUMGARTNER, *Helv.* **9**, 674). — Krystalle (aus Petroläther). F: 98°.

6-Chlor-2-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2Cl$, Formel V (E I 356). *B.* Durch 24-stdg. Einw. von wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf 6-Chlor-2-nitro-acetanilid (FRANZEN, ENGEL, *J. pr.* [2] **102**, 178). — Gelbe Nadeln. F: 76°.

6-Chlor-2-nitro-acetanilid $C_8H_7O_3N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (E I 356). *B.* Zur Bildung durch Nitrierung von 2-Chlor-acetanilid (E I 356) vgl. a. FRANZEN, ENGEL, *J. pr.* [2] **102**, 175. Versuch einer Trennung von 2-Chlor-4-nitro-acetanilid auf Grund der verschiedenen Löslichkeit in wäßrig-alkoholischer Kalilauge: FR., E.; FR., HELWERT, *J. pr.* [2] **102**, 188. — F: 193—194° (korr.) (VAN DUIN, *R.* **51** [1932], 879), 192—193° (HARRISON, *J. Soc. chem. Ind.* **54** [1935], 283 T). 1 g löst sich in 3,4 cm³ siedendem Methanol (FR., E.). Löslichkeit in Wasser und einem Gemisch von verd. Essigsäure und Salpetersäure: FR., E.

4-Chlor-3-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2Cl$, Formel VI auf S. 398 (H 731; E I 357). Zur Bildung durch Nitrierung von 4-Chlor-anilin (H 731; E I 357) vgl. a. MORGAN, PORTER, *Soc.* **107** [1915], 652. — Liefert beim Diazotieren in schwefelsaurer Lösung bei 0° und Behandeln mit Kupfer(I)-

chlorid und konz. Salzsäure 2.5-Dichlor-1-nitro-benzol, 4.4'-Dichlor-3.3'-dinitro-diphenyl (E II 5, 492) und andere Produkte (HODGSON, GOROWARA, *Soc.* **1926**, 1758; H., *J. Soc. Dyers Col.* **43**, 188; *C.* **1927** II, 927). Diazotiertes 4-Chlor-3-nitro-anilin liefert mit Kaliumrhodanid bei Gegenwart von Kupfer(I)-oder Eisen(III)-rhodanid 4-Chlor-3-nitro-1-rhodan-benzol (E II **6**, 314) und 2-Nitro-1.4-dirhodan-benzol (E II **6**, 855) (CHALLENGER, PETERS, *Soc.* **1928**, 1373).

N.N-Dimethyl-4-chlor-3-nitro-anilin, 4-Chlor-3-nitro-dimethylanilin $C_8H_9O_2N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot N(CH_3)_2$ (H 732). *B.* Bei der Nitrierung von 4-Chlor-dimethylanilin (vgl. H 732) in 98%iger Schwefelsäure in Gegenwart von Harnstoff (CLEMMO, SMITH, *Soc.* **1928**, 2420). — Thermische Analyse des Systems mit 4-Chlor-2-nitro-dimethylanilin (Eutektikum bei 35,1° und ca. 42% 4-Chlor-3-nitro-dimethylanilin): CL., SM., *Soc.* **1928**, 2415.

6-Chlor-3-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2Cl$, Formel VII (H 732; E I 357). Reagiert nicht mit Nitrosobenzol bei längerem Aufbewahren in Eisessig bei Raumtemperatur (BORSCHE, EXSS, *B.* **56**, 2354).

N.N'-Methylen-bis-[6-chlor-3-nitro-anilin] $C_{13}H_{10}O_4N_4Cl_2 = (O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH)_2CH_2$. *B.* Bei der Kondensation von 6-Chlor-3-nitro-anilin mit Formaldehyd (ROWE, LEVIN, *J. Soc. Dyers Col.* **38**, 203; *C.* **1923** II, 34). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 207°.

VI. (NH_2; NO_2; Cl) VII. (NH_2; Cl; NO_2) VIII. (NH_2; Cl; NO_2) IX. (NH_2; Cl; NO_2) X. (NH_2; Cl; NO_2; Cl)

6-Chlor-3-nitro-acetanilid $C_8H_7O_3N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 732; E I 357). Gibt mit Natriumsulfid die (nicht isolierte) Natriumverbindung des 4-Nitro-2-acetamino-thiophenols, die bei Einw. von Salzsäure in 5-Nitro-2-methyl-benzthiazol (Syst. Nr. 4195), bei Einw. von Dimethylsulfat in 4-Nitro-2-acetamino-thioanisol (Syst. Nr. 1838) übergeht (BRAND, *Z. ang. Ch.* **41**, 614).

2-Chlor-4-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2Cl$, Formel VIII (H 732; E I 357). *B.* Aus 4-Nitro-anilin durch Chlorierung (vgl. H 732; E I 357) mit Natriumhypochlorit und verd. Salzsäure (SEYEWETZ, CHAIX, *Bl.* [4] **41**, 203; Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 432801; *C.* **1926** II, 1690; *Frdl.* **15**, 199), mit rauchender Salzsäure und 2,3%igem Wasserstoffperoxyd (LEULIER, *Bl.* [4] **35**, 1327) oder mit Chlor in Salzsäure + Eisessig bei 10—15° (NIYOGY, *J. indian chem. Soc.* **4**, 82; *C.* **1927** II, 411). Zur Bildung nach CASSELLA & Co. (D.R.P. 109189; H 732) vgl. a. NIYOGY, *J. indian chem. Soc.* **4**, 397; *C.* **1928** I, 490. Beim Erhitzen von 3.4-Dichlor-1-nitro-benzol (vgl. H 732; E I 357) mit Ammoniumacetat in Eisessig (Soc. Chim. de la Grande Paroisse, D.R.P. 376796; *C.* **1923** IV, 537; *Frdl.* **14**, 402). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 402868; *Frdl.* **14**, 1024.

N.N'-Methylen-bis-[2-chlor-4-nitro-anilin] $C_{13}H_{10}O_4N_4Cl_2 = (O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH)_2CH_2$. *B.* Bei der Kondensation von 2-Chlor-4-nitro-anilin mit Formaldehyd (ROWE, LEVIN, *J. Soc. Dyers Col.* **38**, 203; *C.* **1923** II, 34). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 282°.

2-Chlor-4-nitro-acetanilid $C_8H_7O_3N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 733; E I 357). *B.* Beim Erwärmen von 2-Chlor-4-nitro-anilin mit Acetanhydrid und Eisessig in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (NIYOGY, *J. indian chem. Soc.* **4**, 82; *C.* **1927** II, 411). Zur Bildung aus 2-Chlor-acetanilid durch Nitrierung (vgl. H 732 bei 2-Chlor-4-nitro-anilin; E I 357) vgl. FRANZEN, ENGEL, *J. pr.* [2] **102**, 175. Versuch einer Trennung von 6-Chlor-2-nitro-acetanilid s. S. 397. — F: 140—141° (FR., E.), 139—140° (N.). 1 g löst sich in 5 cm³ siedendem Methanol; Löslichkeit in Wasser, einem Gemisch von verd. Essigsäure und Salpetersäure und in wäßrig-alkoholischer Kalilauge: FR., E.

E I 357, Z. 17 v. u. statt „Neben 6-Chlor-3-nitro-acetanilid" lies „Neben 6-Chlor-2-nitro-acetanilid".

3-Chlor-4-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2Cl$, Formel IX (H 733; E I 357). Zur Bildung aus 3-Chlor-acetanilid durch Nitrierung und Verseifung (H 730 bei 5-Chlor-2-nitro-anilin) vgl. MAYES, TURNER, *Soc.* **1928**, 692; HODGSON, KERSHAW, *Soc.* **1929**, 2919. — Liefert bei Einw. von Kaliumchlorat und Salzsäure bei 50° 2.3.6-Trichlor-4-nitro-anilin (H., K.). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 402868; *Frdl.* **14**, 1024.

N.N'-Methylen-bis-[3-chlor-4-nitro-anilin] $C_{13}H_{10}O_4N_4Cl_2 = (O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH)_2CH_2$. *B.* Bei der Kondensation von 3-Chlor-4-nitro-anilin mit Formaldehyd (ROWE, LEVIN, *J. Soc. Dyers Col.* **38**, 203; *C.* **1923** II, 34). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 239°.

3-Chlor-4-nitro-acetanilid $C_8H_7O_3N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 733; E I 357). Zur Bildung aus 3-Chlor-acetanilid durch Nitrierung (E I 357) vgl. FRANZEN, ENGEL, *J. pr.* [2] **102**, 184. Trennung von 5-Chlor-2-nitro-acetanilid s. S. 397. — Braungelbe Nadeln (aus Benzol). F: 142°. 1 g löst sich in 7 cm³ siedendem Benzol. Löslichkeit in wäßrig-alkoholischer Kalilauge: FR., E.

3.6-Dichlor-2-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2Cl_2$, Formel X (H 734). *B.* Aus 3.6-Dichlor-1.2-dinitro-benzol durch Erwärmen mit alkoh. Ammoniak (H 734) auf 50—60° (HOLLEMAN, *R.* **39**, 444; HO., VAN HAEFTEN, *R.* **40**, 70; MACLEOD, PFUND, KILPATRICK, *Am. Soc.* **44**, 2268). — F: 67° (HO.; M., PF., K.); 68° (HO., VAN HAE.). — Gibt beim Diazotieren und Behandeln mit Natriumnitrit-Lösung 3.6-Dichlor-1.2-dinitro-benzol (HO., *R.* **39**, 441); beim Behandeln mit Kupfer(I)-chlorid gibt die schwefelsaure Diazoniumsalz-Lösung 2.3.6-Trichlor-1-nitro-benzol (HO., VAN HAE.), während die salzsaure Diazoniumsalz-Lösung mit Kupfer(I)-chlorid oder Kupferpulver 1.2.3.4-Tetrachlor-benzol liefert (HO., *R.* **39**, 741; HO., VAN HAE.).

4.5-Dichlor-2-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2Cl_2$, Formel XI (H 734). *B.* Durch Erhitzen von 4.5-Dichlor-2-nitro-acetanilid mit 90%iger Schwefelsäure auf 120° (ROBERTS, TURNER, *Soc.* **1927**, 1844).

4.6-Dichlor-2-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2Cl_2$, Formel XII (H 734; E I 358). *B.* Durch Einw. von Natriumhypochlorit und verd. Salzsäure auf 2-Nitro-anilin bei 15—20° (SEYEWETZ, CHAIX, *Bl.* [4] **41**, 197, 204). Durch Kochen von 4.6-Dichlor-2-nitro-acetanilid (vgl. H 734) mit 50%iger Schwefelsäure (HODGSON, KERSHAW, *Soc.* **1929**, 2920). Aus N.N-Dichlor-2-nitro-anilin beim Aufbewahren in Äther bei Raumtemperatur oder beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Äther bei —20° in Gegenwart von unterchloriger Säure (GOLDSCHMIDT, STRÖHMENGER, *B.* **55**, 2460, 2462). — F: 102° (HODG., K.), 101—102° (HOLLEMAN, VAN HAEFTEN, *R.* **40**, 72; G., ST.). — Liefert beim Diazotieren und Behandeln der Diazoniumsalz-Lösung mit salzsaurer Kupfer(I)-chlorid-Lösung unterhalb 5° 2.3.5-Trichlor-1-nitro-benzol (HOLL., VAN HAE.).

XI.	XII.	XIII.	XIV.	XV.
NH_2; $\cdot NO_2$; Cl·; Cl	NH_2; Cl·; $\cdot NO_2$; Cl	NH_2; Cl·; $\cdot NO_2$; Cl·	$NH \cdot CO \cdot CH_3$; ·Cl; $\cdot NO_2$; Cl	NH_2; ·Cl; Cl·; $\cdot NO_2$

4.6-Dichlor-2-nitro-acetanilid $C_8H_6O_3N_2Cl_2 = O_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 735). *B.* Aus 2.4-Dichlor-anilin beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad und Behandeln des Reaktionsgemisches mit Salpeterschwefelsäure in Eisessig unterhalb 20° (HODGSON, KERSHAW, *Soc.* **1929**, 2920).

N.N.4.6-Tetrachlor-2-nitro-anilin, 4.6-Dichlor-2-nitro-phenyldichloramin $C_6H_2O_2N_2Cl_4 = O_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot NCl_2$. *B.* Beim Behandeln von 4.6-Dichlor-2-nitro-anilin in Eisessig mit Chlorkalk-Lösung oder in Chloroform mit Kaliumhypochlorit- und Kaliumdicarbonat-Lösung (ORTON, BAYLISS, *Soc.* **123**, 2792). — Viscoses, gelbes Öl. — Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren.

5.6-Dichlor-2-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2Cl_2$, Formel XIII (H 735). F: 164° (HOLLEMAN, *R.* **39**, 449). — Liefert beim Diazotieren und Behandeln mit Natriumnitrit-Lösung 3.4-Dichlor-1.2-dinitro-benzol.

5.6-Dichlor-2-nitro-acetanilid $C_8H_6O_3N_2Cl_2 = O_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 5.6-Dichlor-2-nitro-anilin durch Behandeln mit Acetylchlorid (HOLLEMAN, *R.* **39**, 449). Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) und Schwefelsäure (D: 1,84) unterhalb 10° auf 2.3-Dichlor-acetanilid (H., *R.* **39**, 452). — Krystalle (aus Benzol). F: 218°.

2.4-Dichlor-3-nitro-acetanilid $C_8H_6O_3N_2Cl_2$, Formel XIV (H 735). F: 129,8° (DE ANGELIS, *R. A. L.* [5] **29** I, 247). Existiert in zwei monoklin-prismatischen Modifikationen: Stabile Modifikation (aus Alkohol, Alkohol + Äther oder Essigester); D: 1,576. Metastabile Modifikation (aus Eisessig, Chloroform oder Eisessig + Chloroform); D: 1,654. Mischkrystalle mit 4-Chlor-2-brom-3-nitro-acetanilid: DE A., *R. A. L.* [5] **31** II, 526; mit 2.4-Dibrom-3-nitro-acetanilid: DE A., *R. A. L.* [5] **29** II, 50.

2.5-Dichlor-3-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2Cl_2$, Formel XV. *B.* Bei der Reduktion von 2.5-Dichlor-1.3-dinitro-benzol in siedendem Alkohol mit Titantrichlorid (VAN DUIN, *Chem. Weekb.* **16**, 1122; *C.* **1919** IV, 768; *R.* **39**, 581; HOLLEMAN, VAN HAEFTEN, *R.* **40**, 73; HÜFFER, *R.* **40**, 453). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol oder Ligroin). F: 121—122° (HÜ.), 122° (HO., VAN HAE.). — Liefert beim Behandeln der Diazoniumsalz-Lösung mit salzsaurer Kupfer(I)-chlorid-Lösung 2.3.5-Trichlor-1-nitro-benzol (HO., VAN HAE.).

2.5-Dichlor-3-nitro-acetanilid $C_8H_6O_3N_2Cl_2$, Formel I. *B.* Beim Erwärmen von 2.5-Dichlor-3-nitro-anilin mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure (Hüffer, *R.* **40**, 453). — Nadeln (aus Alkohol). F: 175—176°. — Gibt mit absol. Salpetersäure unterhalb 0° 2.5-Dichlor-3.4-dinitro-acetanilid.

4.6-Dichlor-3-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2Cl_2$, Formel II (H 735). *B.* Durch Erhitzen von N-[4.6-Dichlor-3-nitro-phenyl]-phthalimid (Syst. Nr. 3210) mit 90%iger Schwefelsäure auf 120° (Groves, Turner, Sharp, *Soc.* **1929**, 518).

x-Dichlor-3-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2Cl_2 = O_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Chlorieren von 3-Nitro-anilin mit rauchender Salzsäure und 2,3%igem Wasserstoffperoxyd (Leulier, *Bl.* [4] **35**, 1326). — F: 79—80°.

2.5-Dichlor-4-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2Cl_2$, Formel III (H 735). *B.* Bei längerer Einw. von alkoh. Ammoniak auf 2.5-Dichlor-1.4-dinitro-benzol (Macleod, Pfund, Kilpatrick, *Am. Soc.* **44**, 2268). Beim Behandeln von 2.5-Dichlor-acetanilid mit Salpeterschwefelsäure bei höchstens 5—10° und nachfolgenden Verseifen mit verd. Natronlauge (vgl. H 735) (Whiston, *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 370 T; *C.* **1925** I, 838). Die Verseifung von 2.5-Dichlor-4-nitro-acetanilid erfolgt auch durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° bzw. 110° (Holleman, *R.* **39**, 443; Berckmans, Ho., *R.* **44**, 856). — F: 157° (Ho.), 153—154° (B., Ho.), 153° (M., Pf., K.), 152—153° (Wh.). — Liefert beim Diazotieren und Behandeln mit warmer salzsaurer Kupfer(I)-chlorid-Lösung 2.4.5-Trichlor-1-nitro-benzol und wenig 1.2.4.5-Tetrachlor-benzol (Ho., van Haeften, *R.* **40**, 71). Gibt beim Kochen mit methylalkoholischer Natronlauge 4-Chlor-6-nitro-3-amino-anisol (Syst. Nr. 1840) (Wh.). — Anwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 390740; *Frdl.* **14**, 1036.

I. II. III. IV. V. VI.

2.6-Dichlor-4-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2Cl_2$, Formel IV (H 735; E I 358). *B.* Durch Chlorieren von 4-Nitro-anilin mit rauchender Salzsäure und 30%igem Wasserstoffperoxyd (Leulier, *Bl.* [4] **35**, 1327), mit Natriumhypochlorit und verd. Salzsäure bei 15—20° (Seyewetz, Chaix, *Bl.* [4] **41**, 197, 203) oder mit überschüssigem Chlor (vgl. H 735; E I 358) in Eisessig + konz. Salzsäure bei 0° (Kohn, Pfeifer, *M.* **48**, 236). Aus N.N-Dichlor-4-nitro-anilin beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Äther oder beim Aufbewahren in Äther oder Acetanhydrid (Goldschmidt, Strohmenger, *B.* **55**, 2457, 2459). — F: 189—190° (G., St.), 187° (K., Pf.), 186—187° (L.). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 390740; *Frdl.* **14**, 1036.

N.N.2.6-Tetrachlor-4-nitro-anilin, 2.6-Dichlor-4-nitro-phenyldichloramin $C_6H_2O_2N_2Cl_4 = O_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot NCl_2$. *B.* Beim Behandeln von 2.6-Dichlor-4-nitro-anilin in Eisessig mit Chlorkalk-Lösung oder in Chloroform mit Kaliumhypochlorit- und Kaliumdicarbonat-Lösung (Orton, Bayliss, *Soc.* **123**, 2792). — Gelbes, viscoses Öl.

N.N-Dimethyl-3.5-dichlor-4-nitro-anilin, 3.5-Dichlor-4-nitro-dimethylanilin $C_8H_8O_2N_2Cl_2$, Formel V. *B.* Aus 3.5-Dichlor-dimethylanilin beim Behandeln mit Natriumnitrit in Ameisensäure oder mit Salpeterschwefelsäure unter Kühlung (Hodgson, Wignall, *Soc.* **1927**, 2221). — Goldgelbe Nadeln (aus Methanol). F: 142°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Methanol. — Ist gegen siedende wäßrige Alkalilauge beständig.

3.4.5-Trichlor-2-nitro-anilin $C_6H_3O_2N_2Cl_3$, Formel VI. *B.* Beim Erwärmen von 3.4.5-Trichlor-2-nitro-acetanilid mit konz. Schwefelsäure (Holleman, van Haeften, *R.* **40**, 68; Berckmans, Ho., *R.* **44**, 854). — Orangegelbe Krystalle (aus Ligroin + Chloroform). F: 117° (Ho., van Hae.), 114—115° (B., Ho.).

3.4.5-Trichlor-2-nitro-acetanilid $C_8H_5O_3N_2Cl_3 = O_2N\cdot C_6HCl_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 3.4.5-Trichlor-acetanilid mit Kaliumnitrat und konz. Schwefelsäure, anfangs unter Eiskühlung, zuletzt bei Raumtemperatur (Berckmans, Holleman, *R.* **44**, 854; vgl. Ho., van Haeften, *R.* **40**, 68). — Blättchen (aus Alkohol). F: 177—178° (Ho., van Hae.), 175° bis 176° (B., Ho.).

3.4.6-Trichlor-2-nitro-anilin $C_6H_3O_2N_2Cl_3$, Formel VII (H 736). *B.* Aus 2.4.5-Trichlor-acetanilid beim Behandeln mit Kaliumnitrat und konz. Schwefelsäure bei Raumtemperatur und kurzen Erhitzen des Gemisches auf 100° (Holleman, van Haeften, *R.* **40**, 72).

3.5.6-Trichlor-2-nitro-anilin $C_6H_3O_2N_2Cl_3$, Formel VIII. *B.* Bei mehrtägigem Erwärmen von 3.4.6-Trichlor-1.2-dinitro-benzol mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Gefäß auf 50° (HÜFFER, *R.* **40**, 459, 465). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 100—101°.

4.5.6-Trichlor-2-nitro-anilin $C_6H_3O_2N_2Cl_3$, Formel IX. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung aus 3.4.5.-Trichlor-1.2-dinitro-benzol (HÜFFER, *R.* **40**, 459, 461). — Krystalle (aus Ligroin). F: 138—139°.

2.4.6-Trichlor-3-nitro-anilin $C_6H_3O_2N_2Cl_3$, Formel X (H 736). *B.* Beim Erhitzen von 2.4.6-Trichlor-3-nitro-acetanilid mit konz. Schwefelsäure auf 100°, schneller auf 110° (BERCKMANS, HOLLEMAN, *R.* **44**, 853). — Nadeln (aus Ligroin). F: 104—105°. Schwer löslich in Petroläther.

2.4.6-Trichlor-3-nitro-acetanilid $C_8H_5O_3N_2Cl_3 = O_2N\cdot C_6HCl_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 737). *B.* Aus 2.4.6-Trichlor-acetanilid beim Behandeln mit Kaliumnitrat und konz. Schwefelsäure bei 0° (BERCKMANS, HOLLEMAN, *R.* **44**, 852). — F: 194—195°.

VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.
NH_2	NH_2	NH_2	NH_2	NH_2	NH_2
Cl · · NO_2	Cl · · NO_2	Cl · · NO_2	Cl · · Cl	Cl · · Cl	Cl · · Cl
· Cl	Cl · · Cl	Cl ·	· NO_2	Cl · · NO_2	· Cl
Cl		Cl	Cl		NO_2

2.5.6-Trichlor-3-nitro-anilin $C_6H_3O_2N_2Cl_3$, Formel XI. *B.* Beim Erwärmen von 2.5.6-Trichlor-3-nitro-acetanilid mit konz. Schwefelsäure (HÜFFER, *R.* **40**, 457). — Krystalle (aus Alkohol). F: 111—112°.

2.5.6-Trichlor-3-nitro-acetanilid $C_8H_5O_3N_2Cl_3 = O_2N\cdot C_6HCl_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.6-Trichlor-acetanilid bei Einw. von Salpeterschwefelsäure unterhalb 0° (HÜFFER, *R.* **40**, 457). — Krystalle (aus Alkohol). F: 218—219°.

2.3.6-Trichlor-4-nitro-anilin $C_6H_3O_2N_2Cl_3$, Formel XII. *B.* Durch Einw. von Kaliumchlorat und konz. Salzsäure auf 3-Chlor-4-nitro-anilin bei 50° (HODGSON, KERSHAW, *Soc.* **1929**, 2920) oder auf 2.5-Dichlor-4-nitro-anilin bei 10—15° (HÜFFER, *R.* **40**, 458; BERCKMANS, HOLLEMAN, *R.* **44**, 856, 857). Bei mehrtägigem Erwärmen von 2.3.5-Trichlor-1.4-dinitro-benzol mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Gefäß auf 50° (HÜ., *R.* **40**, 467). — Nadeln (aus Eisessig oder Benzol). F: 147° (B., HOL.), 145—146,5° (HÜ.), 143° (HODG., K.).

4-Brom-2-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2Br$, Formel I auf S. 402 (H 737; E I 358). *B.* Beim Bromieren von 2-Nitro-anilin in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat (E I 358) (BRADFIELD, ORTON, ROBERTS, *Soc.* **1928**, 784). Bei der Einw. von wäßr. Ammoniak auf 6-Fluor-3-brom-1-nitro-benzol (VAN HOVE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **12**, 810; *C.* **1927** I, 884). Beim Erhitzen von 2.5-Di-brom-1-nitro-benzol mit einer Lösung von Ammoniak in Glykol im geschlossenen Gefäß auf 120—130° (MATTER, D.R.P. 375793; *C.* **1924** I, 967; *Frdl.* **14**, 403). — F: 111,5° (VAN H.). — Gibt beim Behandeln mit p-Toluolsulfonsäure-dichloramid und Natriumjodid in Eisessig 4-Brom-6-jod-2-nitro-anilin (BR., O., R.).

N-Methyl-4-brom-2-nitro-anilin $C_7H_7O_2N_2Br = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot NH\cdot CH_3$ (H 737). *B.* Durch Einw. von Schwefelsäure auf Methyl-[4-brom-2-nitro-phenyl]-nitrosamin (s. u.) in Gegenwart von Harnstoff, anfangs bei 50°, dann bei 100° (MACMILLAN, READE, *Soc.* **1929**, 2867). — Orangefarbene Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol). F: 103°. Löslich in Chloroform, Aceton und Eisessig in der Kälte und in Tetrachlorkohlenstoff, Alkohol und Ligroin in der Wärme; löslich in heißen verdünnten Mineralsäuren.

N.N-Dimethyl-4-brom-2-nitro-anilin, 4-Brom-2-nitro-dimethylanilin $C_8H_9O_2N_2Br = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot N(CH_3)_2$ (E I 358). *B.* Durch Bromierung von 2-Nitro-dimethylanilin in Eisessig bei 60° (AITKEN, READE, *Soc.* **1926**, 1897). Durch Nitrierung von 4-Brom-dimethylanilin in 75%iger Schwefelsäure, zunächst bei 3—5°, dann bei Raumtemperatur (CLEMO, SMITH, *Soc.* **1928**, 2420). — Orangefarbene Prismen (aus Methanol). F: 66° (MACMILLAN, READE, *Soc.* **1929**, 2866), 64° (CL., SM.). Thermische Analyse des Systems mit 4-Brom-3-nitro-dimethylanilin (Eutektikum bei ca. 47° und ca. 67% 4-Brom-2-nitro-dimethylanilin): CL., SM., *Soc.* **1928**, 2416. — Gibt bei Einw. von 52%iger Salpetersäure bei 10—35° 4-Brom-2.6-dinitro-dimethylanilin und Methyl-[4-brom-2.6-dinitro-phenyl]-nitrosamin (S. 419) (CL., SM., *Soc.* **1928**, 2421). Bei Einw. von überschüssiger 50%iger wäßriger Natriumnitrit-Lösung in verd. Salzsäure bei Raumtemperatur entsteht Methyl-[4-brom-2-nitro-phenyl]-nitrosamin (M., R.).

Methyl-[4-brom-2-nitro-phenyl]-nitrosamin $C_7H_6O_3N_3Br = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot N(NO)\cdot CH_3$. *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. — Krystalle (aus Methanol). F: 73° (MACMILLAN, READE, *Soc.* **1929**, 2866). — Löslich in Aceton, Chloroform, Benzol und Eisessig in der Kälte, in Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin in der Wärme. — Liefert beim Erwärmen mit Harnstoff und 62%iger Schwefelsäure N-Methyl-4-brom-2-nitro-anilin.

4-Brom-2-nitro-acetanilid $C_8H_7O_3N_2Br = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 737). *B.* Neben anderen Produkten bei der Nitrierung von 4-Brom-acetanilid mit Salpeterschwefelsäure unterhalb 12° (GRIFFITH, *Soc.* **125**, 940).

5-Brom-2-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2Br$, Formel II (H 737). *B.* Beim Behandeln von 3-Brom-acetanilid mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte und folgenden Verseifen mit 70%iger Schwefelsäure, neben 3-Brom-4-nitro-anilin (MAYES, TURNER, *Soc.* **1928**, 693; vgl. a. LUKEŠ, FRAGNER, *C.* **1929** I, 1683). — F: 151—152° (L., FR.). — Liefert beim Behandeln mit Brom 4.5.6-Tribrom-2-nitro-anilin (L., FR.). Gibt bei der Einw. von nitrosen Gasen (aus Arsentrioxyd und Salpetersäure) in Alkohol 4-Brom-1-nitro-benzol (L., FR.).

6-Brom-2-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2Br$, Formel III (H 738). *B.* Aus 6-Brom-2-nitro-acetanilid beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (GIBSON, JOHNSON, *Soc.* **1928**, 3093) oder bei 24-stdg. Einw. von wäßrig-alkoholischer Kalilauge bei Raumtemperatur (FRANZEN, ENGEL, *J. pr.* [2] **102**, 181). — F: 74—75° (G., J.), 73° (FR., E.).

I. NH_2, $\cdot NO_2$, Br II. NH_2, $\cdot NO_2$, Br$\cdot$ III. NH_2, Br$\cdot$, $\cdot NO_2$ IV. NH_2, $\cdot NO_2$, Br V. NH_2, Br$\cdot$, $\cdot NO_2$

6-Brom-2-nitro-acetanilid $C_8H_7O_3N_2Br = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Neben 2-Brom-4-nitro-acetanilid beim Behandeln von 2-Brom-acetanilid mit rauchender Salpetersäure und Eisessig unterhalb 0° (FRANZEN, ENGEL, *J. pr.* [2] **102**, 178). Trennung der beiden Isomeren auf Grund der verschiedenen Löslichkeit in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (FR., E.). — Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 193° (GIBSON, JOHNSON, *Soc.* **1928**, 3093), 190° (FR., E.). 1 g löst sich in 4 cm^3 siedendem Methanol (FR., E.). Löslichkeit in Wasser, einem Gemisch von verd. Essigsäure und Salpetersäure und in wäßrig-alkoholischer Kalilauge: FR., E.; FR., HELWERT, *J. pr.* [2] **102**, 188.

4-Brom-3-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2Br$, Formel IV (H 738; E I 358). Gibt beim Diazotieren und nachfolgenden Umsetzen mit Kaliumrhodanid und Kupfer(I)-rhodanid bzw. Eisen(III)-rhodanid 4-Brom-3-nitro-1-rhodan-benzol (E II **6**, 315) und 2-Nitro-1.4-dirhodan-benzol (E II **6**, 855) (CHALLENGER, PETERS, *Soc.* **1928**, 1373).

N-Methyl-4-brom-3-nitro-anilin $C_7H_7O_2N_2Br = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von Methyl-[4-brom-3-nitro-phenyl]-nitrosamin (s. u.) mit Harnstoff und 62%iger Schwefelsäure (MACMILLAN, READE, *Soc.* **1929**, 2867). — Blutrote Nadeln (aus Ligroin). F: 81°. Löslich in Chloroform, Aceton und Eisessig in der Kälte, in Tetrachlorkohlenstoff, Alkohol und Ligroin in der Wärme; löslich in heißen verdünnten Mineralsäuren.

N.N-Dimethyl-4-brom-3-nitro-anilin, 4-Brom-3-nitro-dimethylanilin $C_8H_9O_2N_2Br = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot N(CH_3)_2$ (E I 358). *B.* Beim Behandeln von 3-Nitro-dimethylanilin mit Bromwasser (vgl. E I 358) (FORSTER, COULSON, *Soc.* **121**, 1994). Durch Nitrierung von 4-Brom-dimethylanilin in 98%iger Schwefelsäure in Gegenwart von Harnstoff (CLEMO, SMITH, *Soc.* **1928**, 2421; vgl. a. BELL, KENYON, *Soc.* **1926**, 2712). — F: 95° (F., C.; B., K.; MACMILLAN, READE, *Soc.* **1929**, 2866), 93,5° (CL., SM.). Thermische Analyse des Systems mit 4-Brom-2-nitro-dimethylanilin (Eutektikum bei ca. 47° und ca. 33% 4-Brom-3-nitro-dimethylanilin): CL., SM., *Soc.* **1928**, 2416. — Zersetzt sich heftig beim Erhitzen mit Kupferpulver auf ca. 170° (B., K.). Liefert bei Einw. von überschüssiger 50%iger wäßriger Natriumnitrit-Lösung in verd. Salzsäure bei Raumtemperatur Methyl-[4-brom-3-nitro-phenyl]-nitrosamin (s. u.) und etwas 4-Brom-2.5-dinitro-dimethylanilin (S. 418) (M., R.). Bei Zusatz von rauchender Salpetersäure und folgendem Erwärmen auf dem Wasserbad entsteht Methyl-[4-brom-2.3.6-trinitro-phenyl]-nitramin (S. 427) (CL., SM.); beim Nitrieren unter nicht näher beschriebenen Bedingungen erhielten FORSTER, COULSON 4-Brom-2.3.6-trinitro-dimethylanilin.

Methyl-[4-brom-3-nitro-phenyl]-nitrosamin $C_7H_6O_3N_3Br = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot N(NO)\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von überschüssiger 50%iger wäßriger Natriumnitrit-Lösung auf 4-Brom-3-nitro-dimethylanilin in verd. Salzsäure bei Raumtemperatur, neben 4-Brom-2.5-dinitro-dimethylanilin (MACMILLAN, READE, *Soc.* **1929**, 2866). — Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 78°. Löslich in Chloroform, Aceton, Benzol und Eisessig in der Kälte, in Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin in der Wärme. — Liefert beim Erwärmen mit Harnstoff und 62%iger Schwefelsäure N-Methyl-4-brom-3-nitro-anilin und eine geringe Menge eines gelben Produkts vom Schmelzpunkt 196° (Zers.).

6-Brom-3-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2Br$, Formel V (H 739). *B.* Durch Nitrieren von 2-Brom-anilin in Schwefelsäure (LUKEŠ, FRAGNER, *C.* **1929** I, 1683). Aus 6-Brom-3-nitro-acetophenon-oxim beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° (MEISENHEIMER, ZIMMERMANN, v. KUMMER, *A.* **446**, 223, 224). — F: 141° (M., Z., v. K.). — Beim Erhitzen von 6-Brom-3-nitro-anilin

mit Natriumdisulfid und Schwefel in Alkohol erhält man je nach den angewandten Schwefelmengen 4-Nitro-2-amino-thiophenol (Syst. Nr. 1839) oder 4.4′-Dinitro-2.2′-diamino-diphenylsulfid (Syst. Nr. 1839) (FRIES, *A.* **454**, 176; FR., KOCH, STUKENBROCK, *A.* **468**, 200).

6-Brom-3-nitro-acetanilid $C_8H_7O_3N_2Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 739). *B.* Aus α-6-Brom-3-nitro-acetophenon-oxim beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in absol. Äther unter Eiskühlung (MEISENHEIMER, ZIMMERMANN, V. KUMMER, *A.* **446**, 223). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 180°.

Benzoesäure-[6-brom-3-nitro-anilid] $C_{13}H_9O_3N_2Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nadeln. F: 166° (FRIES, KOCH, STUKENBROCK, *A.* **468**, 201). — Beim Kochen mit Natriumsulfid und Schwefel in Alkohol entsteht 5-Nitro-2-phenyl-benzthiazol (Syst. Nr. 4199).

2-Brom-4-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2Br$, Formel VI (H 739; E I 358). *B.* Durch Einw. von Bromdampf auf eine Lösung von 4-Nitro-anilin in konz. Salzsäure (vgl. E I 358) (NICOLET, RAY, *Am. Soc.* **49**, 1805). — F: 104,5° (N., R.), 104° (GIBSON, JOHNSON, *Soc.* **1928**, 3093). Gibt beim Behandeln mit Brom in Eisessig 2.6-Dibrom-4-nitro-anilin (G., J.).

N-Äthyl-2-brom-4-nitro-anilin $C_8H_9O_2N_2Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von N-Äthyl-4-nitro-anilin mit 1 Mol Brom in Eisessig (KHARASCH, JACOBSOHN, *Am. Soc.* **43**, 1902). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 65—66°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln. — Die Lösung in Alkohol liefert mit konz. Kalilauge eine rote Färbung, die beim Verdampfen des Alkohols oder beim Verdünnen der Lösung mit Wasser verschwindet.

2-Brom-4-nitro-acetanilid $C_8H_7O_3N_2Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 739; E I 358). *B.* Aus 2-Brom-4-nitro-anilin beim Kochen mit Acetanhydrid oder beim Erwärmen mit Eisessig, Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure (NICOLET, RAY, *Am. Soc.* **49**, 1805). Neben 6-Brom-2-nitro-acetanilid bei Behandlung von 2-Brom-acetanilid mit rauchender Salpetersäure in Eisessig unterhalb 0° (FRANZEN, ENGEL, *J. pr.* [2] **102**, 178). Trennung von 6-Brom-2-nitro-acetanilid auf Grund der verschiedenen Löslichkeit in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (FR., E.). — F: 132—133° (GIBSON, JOHNSON, *Soc.* **1928**, 3093). 1 g löst sich in 6 cm³ siedendem Methanol; Löslichkeit in Wasser, einem Gemisch von verd. Essigsäure und Salpetersäure und in wäßrig-alkoholischer Kalilauge: FR., E.; vgl. a. G., J. — Liefert bei der Reduktion mit Schwefelwasserstoff und Ammoniak in alkoh. Lösung ein gelbes Produkt vom Schmelzpunkt 270—272°, in wäßrig-alkoholischer Lösung 2-Brom-4-amino-acetanilid (NIYOGY, *J. indian chem. Soc.* **4**, 397; *C.* **1928** I, 490).

Benzoesäure-[2-brom-4-nitro-anilid] $C_{13}H_9O_3N_2Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 739). Nadeln (aus Alkohol). F: 162° (CIUSA, MEGA, *G.* **58**, 839).

VI. NH_2 / ·Br / NO_2 VII. NH_2 / ·Br / NO_2 VIII. $NH \cdot CO \cdot CH_3$ / ·Br / $·NO_2$ / Cl IX. NH_2 / Br· / $·NO_2$ / Br X. $NH \cdot CO \cdot CH_3$ / ·Br / $·NO_2$ / Br

3-Brom-4-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2Br$, Formel VII (H 739). *B.* Zur Bildung aus 3-Brom-acetanilid durch Nitrierung und Verseifung (H 739, 740) vgl. MAYES, TURNER, *Soc.* **1928**, 693. Als Hauptprodukt bei der Nitrierung von 3-Brom-anilin in schwefelsaurer Lösung (LUKEŠ, FRAGNER, *Chem. Listy* **22**, 324; *C.* **1929** I, 1683). — Krystalle (aus Alkohol). F: 175—176° (L., FR.). — Liefert bei der Einw. von nitrosen Gasen (aus Arsentrioxyd und Salpetersäure) in Alkohol 2-Brom-1-nitro-benzol (L., FR.).

4-Chlor-2-brom-3-nitro-acetanilid $C_8H_6O_3N_2ClBr$, Formel VIII (H 740). Metastabile Modifikation: monoklinprismatisch, D: 1,857; stabile Modifikation: D: 1,891 (DE ANGELIS, *R. A. L.* [5] **31** II, 450). Mischkrystalle mit 2.4-Dichlor-3-nitro-acetanilid: DE A., *R. A. L.* [5] **31** II, 526; mit 2.4-Dibrom-3-nitro-acetanilid: DE A., *R. A. L.* [5] **31** II, 524.

4.6-Dibrom-2-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2Br_2$, Formel IX (H 741; E I 359). *B.* Bei der Verseifung von 4.6-Dibrom-2-nitro-acetanilid (vgl. H 741) mit siedender Natronlauge (GRIFFITH, *Soc.* **125**, 941). Beim Schütteln von 2-Nitro-anilin-sulfonsäure-(4) mit überschüssigem Brom in Wasser (DATTA, BHOUMIK, *Am. Soc.* **43**, 310). — F: 128° (GR.), 127—128° (NIJK, *R.* **41**, 471).

4.6-Dibrom-2-nitro-acetanilid $C_8H_6O_3N_2Br_2 = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 742). *B.* Beim Behandeln von 2.4-Dibrom-acetanilid mit rauchender Salpetersäure bei Raumtemperatur (GRIFFITH, *Soc.* **125**, 940, 941). — F: 217°.

2.4-Dibrom-3-nitro-acetanilid $C_8H_6O_3N_2Br_2$, Formel X (H 742). Krystalle (aus Essigester). Triklin pinakoidal, D: 2,131 (DE ANGELIS, *R. A. L.* [5] **29** II, 47). Mischkrystalle mit 2.4-Dichlor-3-nitro-acetanilid: DE A., *R. A. L.* [5] **29** II, 50; mit 4-Chlor-2-brom-3-nitro-acetanilid: DE A., *R. A. L.* [5] **31** II, 524.

4.6-Dibrom-3-nitro-acetanilid $C_8H_6O_3N_2Br_2$, Formel XI (H 742). *B.* Durch Nitrieren von 2.4-Dibrom-acetanilid mit Salpeterschwefelsäure (GRIFFITH, *Soc.* **125**, 941). — F: 172°.

2.6-Dibrom-4-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2Br_2$, Formel XII (H 743; E I 359). *B.* Aus 2-Brom-4-nitro-anilin und Brom in Eisessig (GIBSON, JOHNSON, *Soc.* **1928**, 3093). Aus 4-Nitro-anilin und 2 Mol Brom (vgl. H 743) in Methanol (R. MEYER, W. MEYER, TAEGER, *B.* **53**, 2041). Aus 4-Nitro-anilin-sulfonsäure-(2) durch Einw. von Bromwasser (ELGERSMA, *R.* 48, 763; vgl. a. DATTA, BHOUMIK, *Am. Soc.* **43**, 311). — F: 206° (E.; G., J.), 203° (D., BH.). — Beim Eintragen in mit salpetriger Säure fast gesättigten Alkohol und Erwärmen mit etwas Äthylnitrit erhält man 3.5-Dibrom-1-nitro-benzol und 3-Brom-1-nitro-benzol; beim Eintragen von Natriumnitrit in die siedende Lösung in alkoh. Schwefelsäure entsteht ausschließlich 3.5-Dibrom-1-nitro-benzol (R. M., W. M., T.).

N-Äthyl-2.6-dibrom-4-nitro-anilin $C_8H_8O_2N_2Br_2 = O_2N\cdot C_6H_2Br_2\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Äthyl-4-nitro-anilin und 2 Mol Brom in Eisessig (KHARASCH, JACOBSOHN, *Am. Soc.* **43**, 1903). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 75—76°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln. — Die Lösung in Alkohol gibt mit konz. Kalilauge eine rote Färbung, die beim Verdampfen des Alkohols oder beim Verdünnen mit Wasser verschwindet.

Methyl-[2.6-dibrom-4-nitro-phenyl]-nitramin $C_7H_5O_4N_3Br_2 = O_2N\cdot C_6H_2Br_2\cdot N(NO_2)\cdot CH_3$ (H 743). *B.* Aus 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-bis-dimethylamino-benzophenon bei kurzem Kochen mit Salpetersäure (D: 1,48) (ELION, *R.* 44, 101). — Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol). F: 91°.

XI. (Benzolring: $NH\cdot CO\cdot CH_3$; Br; NO_2; Br) XII. (Benzolring: NH_2; Br; Br; NO_2) XIII. (Benzolring: NH_2; Br; Br; NO_2; Br) XIV. (Benzolring: NH_2; Br; Br; Br; NO_2)

2.4.6-Tribrom-3-nitro-anilin $C_6H_3O_2N_2Br_3$, Formel XIII (H 745; E I 359). *B.* Beim Erwärmen von 5-Nitro-anilin-sulfonsäure-(2) mit Brom in schwefelsaurer Lösung auf dem Wasserbad (DATTA, BHOUMIK, *Am. Soc.* **43**, 311). — F: 102°.

2.3.6-Tribrom-4-nitro-anilin $C_6H_3O_2N_2Br_3$, Formel XIV (H 745). *B.* Aus 3-Brom-4-nitro-anilin und Brom in salzsaurer Lösung (LUKEŠ, FRAGNER, *Chem. Listy* **22**, 321; *C.* **1929** I, 1684). — F: 158—159°.

4-Jod-2-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2I$, Formel I (H 745; E I 360). *B.* Beim Erwärmen von 2-Nitro-anilin mit p-Toluolsulfonsäure-dichloramid und Natriumjodid in Eisessig (BRADFIELD, ORTON, ROBERTS, *Soc.* **1928**, 784). Bei Einw. von alkoh. Ammoniak auf 6-Fluor-3-jod-1-nitro-benzol (VAN HOVE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **12**, 829; *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 372; *C.* **1927** I, 885). — F: 122° (BR., O., R.; VAN H.). — Gibt bei Einw. von p-Toluolsulfonsäure-dichloramid und Salzsäure 6-Chlor-4-jod-2-nitro-anilin, beim Behandeln mit Brom in kaltem Eisessig 6-Brom-4-jod-2-nitro-anilin (BR., O., R.).

N.N-Dimethyl-4-jod-2-nitro-anilin, 4-Jod-2-nitro-dimethylanilin $C_8H_9O_2N_2I = O_2N\cdot C_6H_3I\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von 2-Nitro-dimethylanilin mit Jodmonochlorid in Äther bei 15° (AITKEN, READE, *Soc.* **1926**, 1897). Aus 4-Jod-dimethylanilin bei Einw. von Silbernitrit oder Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure, neben 4-Nitro-dimethylanilin (AI., R.). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 60,5°.

2-Jod-4-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2I$, Formel II (H 746; E I 360). Scheidet beim Kochen mit 10%iger Salzsäure Jod ab (NICOLET, RAY, *Am. Soc.* **49**, 1803); Geschwindigkeit dieser Reaktion: NI., R. Beim Kochen mit Chlorwasserstoff in Eisessig oder beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 105° entsteht 2.6-Dijod-4-nitro-anilin.

2-Jod-4-nitro-acetanilid $C_8H_7O_3N_2I = O_2N\cdot C_6H_3I\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 746; E I 360). *B.* Aus 2-Jod-4-nitro-anilin, Eisessig und Acetanhydrid (vgl. E I 360) in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (NIYOGY, *J. indian chem. Soc.* **4**, 397; *C.* **1928** I, 490). — Gelbliche Tafeln. F: 138—139°.

6-Chlor-4-jod-2-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2ClI$, Formel III. *B.* Beim Behandeln von 4-Jod-2-nitro-anilin mit p-Toluolsulfonsäure-dichloramid und Salzsäure (BRADFIELD, ORTON, ROBERTS, *Soc.* **1928**, 784). — Orangefarbene Nadeln. F: 124°.

6-Chlor-4-jod-2-nitro-acetanilid $C_8H_6O_3N_2ClI = O_2N\cdot C_6H_2ClI\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 6-Chlor-4-jod-2-nitro-anilin mit Acetanhydrid in Eisessig bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure (BRADFIELD, ORTON, ROBERTS, *Soc.* **1928**, 784). — Gelbliche Nadeln. F: 227°.

4-Chlor-6-jod-2-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2ClI$, Formel IV. *B.* Beim Behandeln von 4-Chlor-2-nitro-anilin (S. 396) mit überschüssigem p-Toluolsulfonsäure-dichloramid und Natriumjodid in Eisessig (BRADFIELD, ORTON, ROBERTS, *Soc.* **1928**, 784). — Orangefarbene Nadeln. F: 137° bis 138°. — Gibt beim Diazotieren mit Isoamylnitrit in Alkohol 5-Chlor-3-jod-1-nitro-benzol.

I. NH_2; NO_2; I
II. NH_2; I; NO_2
III. NH_2; Cl; NO_2; I
IV. NH_2; I; NO_2; Cl
V. NH_2; Br; NO_2; I
VI. NH_2; I; NO_2; Br
VII. NH_2; I; I; NO_2

4-Chlor-6-jod-2-nitro-acetanilid $C_8H_6O_3N_2ClI = O_2N\cdot C_6H_2ClI\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 4-Chlor-6-jod-2-nitro-anilin mit Acetanhydrid in Eisessig und etwas Schwefelsäure (BRADFIELD, ORTON, ROBERTS, *Soc.* **1928**, 784). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 207°.

6-Brom-4-jod-2-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2BrI$, Formel V. *B.* Beim Bromieren von 4-Jod-2-nitro-anilin in kaltem Eisessig (BRADFIELD, ORTON, ROBERTS, *Soc.* **1928**, 784). — Orangefarbene Nadeln. F: 117—118°.

6-Brom-4-jod-2-nitro-acetanilid $C_8H_6O_3N_2BrI = O_2N\cdot C_6H_2BrI\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 6-Brom-4-jod-2-nitro-anilin mit Acetanhydrid in Eisessig bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure (BRADFIELD, ORTON, ROBERTS, *Soc.* **1928**, 784). — Gelbliche Nadeln. F: 222°.

4-Brom-6-jod-2-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2BrI$, Formel VI. *B.* Beim Behandeln von 4-Brom-2-nitro-anilin mit p-Toluolsulfonsäure-dichloramid und Natriumjodid in Eisessig (BRADFIELD, ORTON, ROBERTS, *Soc.* **1928**, 784). — Orangefarbene Nadeln. F: 146—147°.

4-Brom-6-jod-2-nitro-acetanilid $C_8H_6O_3N_2BrI = O_2N\cdot C_6H_2BrI\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 4-Brom-6-jod-2-nitro-anilin mit Acetanhydrid in Eisessig und etwas Schwefelsäure (BRADFIELD, ORTON, ROBERTS, *Soc.* **1928**, 784). — Gelbliche Nadeln. F: 215°.

2.6-Dijod-4-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2I_2$, Formel VII (H 747; E I 361). Zur Bildung aus 4-Nitro-anilin und Jodmonochlorid in Eisessig (H 747; E I 361) vgl. KALB, Mitarb., *B.* **59**, 1866. — F: 248° (NICOLET, RAY, *Am. Soc.* **49**, 1805). — Zur Acetylierung vgl. NICOLET, RAY.

2.6-Dijod-4-nitro-acetanilid $C_8H_6O_3N_2I_2 = O_2N\cdot C_6H_2I_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (E I 361). *B.* Aus 2.6-Dijod-4-nitro-anilin und Acetanhydrid (E I 361) in Eisessig in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (NIYOGY, *J. indian chem. Soc.* **4**, 397; *C.* **1928** I, 490; vgl. dagegen NICOLET, RAY, *Am. Soc.* **49**, 1805). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 245—246° (NIY.).

N.N-Diacetyl-2.6-dijod-4-nitro-anilin, N-[2.6-Dijod-4-nitro-phenyl]-diacetamid $C_{10}H_8O_4N_2I_2 = O_2N\cdot C_6H_2I_2\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$ (E I 361). *B.* Aus 2.6-Dijod-4-nitro-anilin beim Erwärmen mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure (NICOLET, RAY, *Am. Soc.* **49**, 1805). — F: 169°. [H. RICHTER]

2.3-Dinitro-anilin $C_6H_5O_4N_3$, Formel VIII (H 747). F: 127° (VAN DE VLIET, *R.* **48**, 612).

Essigsäure-[2.3-dinitro-anilid], 2.3-Dinitro-acetanilid $C_8H_7O_5N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 747). F: 187° (VAN DE VLIET, *R.* **48**, 611). — Liefert mit 2.5-Dinitro-acetanilid ein bei 114° schmelzendes eutektisches Gemisch.

VIII. NH_2; NO_2; NO_2
IX. NH_2; NO_2; NO_2

2.4-Dinitro-anilin $C_6H_5O_4N_3$, Formel IX (H 747; E I 361). *B.* Entsteht aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol beim Durchleiten von Ammoniak durch die siedende Nitrobenzol-Lösung (LE FÈVRE, MOIR, TURNER, *Soc.* **1927**, 2337), beim Erhitzen mit Harnstoff auf 130—140° (BENTLEY, BLYTHE & COMP., D.R.P. 480343; *C.* **1930** I, 738; *Frdl.* **16**, 455) sowie beim Erhitzen mit geschmolzenem Ammoniumacetat oder mit Ammoniumacetat in Eisessig (Soc. Chim. de la Grande Paroisse, D.R.P. 376796; *C.* **1923** IV, 537; *Frdl.* **14**, 402). Bei mehrtägigem Aufbewahren von 4-Brom-1.3-dinitro-benzol in alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr (RYAN, GLOVER, *Pr. irish Acad.* [B] **34** [1917/19], 103 Anm.). In geringer Menge aus 2.4-Dinitro-anisol, reichlicher aus 2.4-Dinitro-diphenyläther bei 1-tägigem Erwärmen mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak auf 40—50° (BORSCHE, *B.* **56**, 1490). Beim Erhitzen von [2.4-Dinitro-phenyl]-p-toluolsulfonat mit alkoh. Ammoniak auf 180—190° (FREUDENBERG, HESS, *A.* **448**, 130). Bei der Einw. eines Gemisches von Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure (D: 1,50) auf 4-Nitro-anilin in Aceton bei ca. 30°, neben 2.4.6-Trinitro-anilin (VARMA, KULKARNI, *Am. Soc.* **47**, 145). Aus 2.4-Dinitro-acetanilid beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 110° (HOLLEMAN, VAN HAEFTEN, *R.* **40**, 95; VAN DE VLIET, *R.* **48**, 610). Aus N-Nitro-N-äthyl-N'-[2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 100°, beim Erwärmen mit Wasser oder beim Behandeln mit kalter

10%iger Natronlauge (KNIPHORST, *R.* 44, 697, 698). — *Darst.* Aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol durch Erhitzen mit Ammoniumacetat unter Durchleiten von Ammoniak auf 170° (WELLS, ALLEN, *Org. Synth.* 15 [1935], 22; Coll. Vol. II [1943], 221).

Thermische Analyse des binären Systems mit Tetryl (Eutektikum bei 98,8° und 19,3 Gew.-% 2.4-Dinitro-anilin): JEFREMOW, TICHOMIROWA, *Izv. Inst. fiz-chim. Anal.* 4, 101, 111; *C.* **1929** I, 745. Elektrische Leitfähigkeit einer Lösung von 2.4-Dinitro-anilin in 100%iger Schwefelsäure bei 12°: CHERBULIEZ, *Helv.* 6, 285. — Empfindlichkeit gegen Schlag: ROBERTSON, *Soc.* 119, 18. Bei der Chlorierung mit Natriumhypochlorit in verd. Salzsäure bei 15—20° (SEYEWETZ, CHAIX, *Bl.* [4] 41, 197, 204), mit Kaliumchlorat und Salzsäure (HOLLEMAN, *Versl. Akad. Amsterdam* 31, 294; *C.* **1923** III, 746; VAN DE VLIET, *R.* 43, 610) oder mit Chlor in Eisessig + konz. Salzsäure (CHATTAWAY, DOWDEN, *Soc.* 125, 1196) entsteht 6-Chlor-2.4-dinitro-anilin. LEULIER (*Bl.* [4] 35, 1327) erhielt beim Chlorieren mit konz. Salzsäure und Wasserstoffperoxyd x-Chlor-2.4-dinitro-anilin (S. 416). Liefert beim Erhitzen mit 3-Chlor-benzaldehyd, Nitrobenzol, wasserfreier Soda und etwas Kupferpulver auf 220° 3-[2.4-Dinitro-anilino]-benzaldehyd (?); mit 4-Chlor-benzaldehyd und Naphthalin statt Nitrobenzol erfolgt keine Umsetzung (MAYER, BANSA, *B.* 54, 20, 23). Gibt bei 1-stdg. Kochen mit 4 Mol Acetanhydrid 43,7% 2.4-Dinitro-acetanilid und 21,6% N.N-Diacetyl-2.4-dinitro-anilin (RAIFORD, TAFT, LANKELMA, *Am. Soc.* 46, 2052). Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl: MARGOSCHES, KRISTEN, *B.* 56, 1948. — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D.R.P. 418940, 423601; *C.* **1926** I, 1044, 2846; *Frdl.* 15, 872, 873.

N-Methyl-2.4-dinitro-anilin, 2.4-Dinitro-methylanilin $C_7H_7O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_3$ (H 749; E I 361). *B.* Bei der Einw. von Methylamin auf eine Lösung von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in verd. Alkohol bei Raumtemperatur (VALTON, *Soc.* 127, 41). Neben anderen Produkten aus N-Methyl-N-phenyl-harnstoff bei langer Einw. von N_2O_4 in Äther sowie beim Behandeln mit Salpetrigsäure enthaltender Salpetersäure (D: 1,51) in Eisessig oder mit reiner Salpetersäure in Tetrachlorkohlenstoff bei Raumtemperatur (RYAN, SWEENEY, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* 17 [1922/24], 159). Aus N-Nitroso-N-methyl-anilin und Salpetersäure (D: 1,51) in siedendem Eisessig (RY., S., *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* 17, 161). Aus N-Methyl-2.4-dinitro-carbanilsäure-methylester oder -äthylester beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 150° (VAN ROMBURGH, *R.* 48, 923, 925). — Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 885,5 kcal/Mol (GARNER, ABERNETHY, *Pr. roy. Soc.* [A] 99 [1921], 232). Sehr schwer löslich in Alkohol (V.).

N.N-Dimethyl-2.4-dinitro-anilin, 2.4-Dinitro-dimethylanilin $C_8H_9O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot N(CH_3)_2$ (H 749; E I 361). Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid und Zinkchlorid 1-Methyl-3-acetyl-5-nitro-benzimidazolon (Syst. Nr. 3567) (VAN ROMBURGH, HUYSER, *Versl. Akad. Amsterdam* 35, 668; *C.* **1926** II, 2064). — Die Stickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl ergibt zu niedrige Werte (MARGOSCHES, KRISTEN, *B.* 56, 1948).

N-Äthyl-2.4-dinitro-anilin, 2.4-Dinitro-äthylanilin $C_8H_9O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_2H_5$ (H 750; E I 362). *B.* Bei der Umsetzung von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol mit Äthylamin (I. G. Farbenind., D.R.P. 489459; *Frdl.* 16, 2619). Durch Erhitzen von 2.4-Dinitro-diäthylanilin mit Tetranitromethan, Eisessig und Alkohol im Rohr auf 100° (SCHMIDT, Mitarb., *B.* 55, 1759). In geringer Menge beim Erhitzen von Methionsäure-bis-[N-äthyl-2.4-dinitro-anilid] (S. 413) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 175° (BACKER, *R.* 47, 948). — Krystalle (aus 50%iger Essigsäure). F: 114,5° (B.), 119° (I. G. Farbenind.). — Wird durch Schwefelammonium zu N^1-Äthyl-4-nitro-phenylendiamin-(1.2) reduziert (I. G. Farbenind.).

N.N-Diäthyl-2.4-dinitro-anilin, 2.4-Dinitro-diäthylanilin $C_{10}H_{13}O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot N(C_2H_5)_2$ (H 750; E I 362). Beim Erhitzen mit Tetranitromethan, Eisessig und Alkohol im Rohr auf 100° entsteht 2.4-Dinitro-äthylanilin (SCHMIDT, Mitarb., *B.* 55, 1759). Gibt beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Zinkchlorid 4-Äthyl-7-nitro-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinoxalin (Syst. Nr. 3567) (VAN ROMBURGH, HUYSER, *Versl. Akad. Amsterdam* 35, 670; *C.* **1926** II, 2064).

N-Butyl-2.4-dinitro-anilin $C_{10}H_{13}O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol mit Butylamin und Alkohol im Rohr auf 100° (VAN DER KAM, *R.* 45, 732). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Petroläther). F: 90°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig und Acetanhydrid, löslich in Petroläther und Schwefelkohlenstoff.

N-Pentyl-2.4-dinitro-anilin, N-n-Amyl-2.4-dinitro-anilin $C_{11}H_{15}O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (VAN DER KAM, *R.* 45, 732). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol) F: 81°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig und Acetanhydrid löslich in Petroläther und Schwefelkohlenstoff.

N-Isoamyl-2.4-dinitro-anilin $C_{11}H_{15}O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_5H_{11}$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (VAN DER KAM, *R.* 45, 732). — Gelbe Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol). F: 91°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Eisessig und Acetanhydrid, löslich in Petroläther.

N-Heptyl-2.4-dinitro-anilin $C_{13}H_{19}O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (VAN DER KAM, *R.* **45**, 732). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 20°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Alkohol, Äther, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Eisessig und Acetanhydrid.

N-Hexadecyl-2.4-dinitro-anilin, N-Cetyl-2.4-dinitro-anilin $C_{22}H_{37}O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Brom-1.3-dinitro-benzol mit Cetylamin-hydrochlorid, Natriumacetat und Alkohol im Rohr auf 100° (TEUNISSEN, *R.* **46**, 210). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei 55°; F: 62°. Sehr leicht löslich in Aceton, Benzol, Chloroform und warmem Alkohol, leicht in Schwefelkohlenstoff und Eisessig, löslich in Äther und Petroläther, sehr schwer löslich in Wasser.

N-Cyclohexyl-2.4-dinitro-anilin $C_{12}H_{15}O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_{11}$. *B.* Aus Cyclohexylanilin-hydrochlorid beim Schütteln mit konz. Salpetersäure (BUSCH, GEBELEIN, *J. pr.* [2] **115**, 111). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 156°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol und Äther, fast unlöslich in kaltem Wasser.

N-α-Camphyl-2.4-dinitro-anilin $C_{16}H_{21}O_4N_3 =$
$(O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot HC\begin{matrix} \diagup C(CH_3)_2 \cdot C \cdot CH_3 \\ \diagdown CH_2 \text{———} CH \end{matrix}$. *B.* Aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und α-Camphylamin (S. 35) in Alkohol im Rohr bei 100° (VAN DER KAM, *R.* **45**, 732). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 103°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol, Aceton und Eisessig, löslich in Petroläther und Äther.

N-Bornyl-2.4-dinitro-anilin $C_{16}H_{21}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (VAN DER KAM, *R.* **45**, 732). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 142°. Leicht löslich in Petroläther, Chloroform, Benzol, Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig.

H_2C—$C(CH_3)$—$CH \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$
$C(CH_3)_2$
H_2C—CH——CH_2

N-Phenyl-2.4-dinitro-anilin, 2.4-Dinitro-diphenylamin $C_{12}H_9O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 751; E I 362). *B.* Durch Erwärmen von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol mit Anilin (vgl. H 751; E I 362) bis zum Reaktionsbeginn (DAVIS, ASHDOWN, *Am. Soc.* **46**, 1052). Aus 1.2.4-Trinitrobenzol und Anilin in Methanol oder Äther (BORSCHE, *B.* **56**, 1499). — *Darst.* Man erwärmt eine Emulsion von 20,3 Tln. (1 Mol) 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und 18,6 Tln. Anilin (2 Mol) in 117 Tln. Wasser von 60° durch Einblasen von Dampf auf 80° und hält $1^1/_2$ Stdn. auf dieser Temperatur (MARSHALL, *J. ind. eng. Chem.* **12** [1920], 336). — F: 156,0—156,5° (korr.) (DESVERGNES, *Monit. scient.* [5] **15**, 149; *C.* **1925** II, 2051; DAVIS, ASHDOWN, *Am. Soc.* **46**, 1053). E: 157° (DE.). Löslichkeit von 2.4-Dinitro-diphenylamin s. in der folgenden Tabelle.

Löslichkeit von 2.4-Dinitro-diphenylamin [1]).

Temperatur °	Löslichkeit (g in 100 g Lösungsmittel) in						
	Wasser	Methanol	absol. Alkohol	96%igem Alkohol	Äther	Chloroform	Tetrachlorkohlenstoff
15	0,0038	0,126	0,130	0,088	0,378	5,826	0,168
30	—	—	—	—	0,728	—	—
50	0,0084	0,611	0,479	0,460	—	10,641	0,652
100	0,0143	—	—	—	—	—	—
	Aceton	Essigester	Schwefelkohlenstoff	Benzol	Toluol	Pyridin	
15	3,765	2,319	0,245	2,118	1,919	11,349	
32	—	—	0,567	—	—	—	
50	11,600	6,105	—	6,977	6,352	28,665	

[1]) DESVERGNES, *Monit. scient.* [5] **15**, 149; *C.* **1925** II, 2051.

Reagiert nicht mit Natriumhypochlorit in verd. Salzsäure bei 15—20° (SEYEWETZ, CHAIX, *Bl.* [4] **41**, 197, 205). Nitrierung zu 2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenylamin (H 751; E I 362) erfolgt auch bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure (30—45% Salpetersäure und 50—40% Schwefelsäure) bei 70—90° (MARSHALL, *J. ind. eng. Chem.* **12**, 337). Bei mehrtägigem Aufbewahren mit Isoamylnitrit in Eisessig erhält man in der Kälte 2.4-Dinitro-diphenylnitrosamin, bei 18° 2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenylamin (RYAN, GLOVER, *Pr. irish Acad.* [B] **34** [1917/19], 100). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe (DAVIS, ASHDOWN, *Am. Soc.* **46**, 1052);

die Lösung wird auf Zusatz von Natriumnitrit braun (Ry., Gl.). Gibt mit 1%iger alkoholischer Natronlauge eine orangerote, mit gesättigter alkoholischer Natriumcyanid-Lösung eine orangegelbe Färbung (D., A.); die Lösung in alkoh. Kalilauge wird beim Erwärmen blutrot (Ry., Gl.).

x-Dibrom-2.4-dinitro-diphenylamin $C_{12}H_7O_4N_3Br_2$ (H 751). Orangefarbene Prismen. F: 195,5° (Ryan, O'Riordan, *Pr. irish Acad.* [B] **34** [1917/19], 223). Löslich in Benzol und Äther, schwer löslich in Alkohol.

2'-Chlor-2.4-dinitro-diphenylamin $C_{12}H_8O_4N_3Cl = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$ (H 751). *B.* Aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und 2-Chlor-anilin (vgl. H 751) in Alkohol im Rohr bei 150° (van der Kam, *R.* **45**, 732). — F: 150°. Leicht löslich in Acetanhydrid, löslich in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff.

3'-Chlor-2.4-dinitro-diphenylamin $C_{12}H_8O_4N_3Cl = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$ (H 751). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (van der Kam, *R.* **45**, 732). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 184°.

4'-Chlor-2.4-dinitro-diphenylamin $C_{12}H_8O_4N_3Cl = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$ (H 751). *B.* Aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und 4-Chlor-anilin in Alkohol im Rohr bei 150° (van der Kam, *R.* **45**, 732) oder in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat auf dem Wasserbad (Blom, *Helv.* **4**, 1036). — Orangerote Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 166° (B.). Rote Nadeln (aus Eisessig); existiert auch in einer gelben amorphen (?) Form; F: 167° (v. d. K.). Leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff (v. d. K.).

2'-Brom-2.4-dinitro-diphenylamin $C_{12}H_8O_4N_3Br = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und 2-Brom-anilin in Alkohol im Rohr bei 150° (van der Kam, *R.* **45**, 732). — Hellgelbe Fasern (aus Alkohol). F: 161°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, Eisessig und Acetanhydrid, löslich in Alkohol, Äther und Petroläther.

3'-Brom-2.4-dinitro-diphenylamin $C_{12}H_8O_4N_3Br = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4Br$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (van der Kam, *R.* **45**, 732). — Gelbe Fasern (aus Alkohol). F: 178°. Leicht löslich in Benzol, Aceton, Eisessig und Acetanhydrid, löslich in Chloroform, Alkohol und Äther, schwer löslich in Petroläther.

4'-Brom-2.4-dinitro-diphenylamin $C_{12}H_8O_4N_3Br = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4Br$ (H 752). *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (van der Kam, *R.* **45**, 732). — Wird aus Eisessig bei raschem Abkühlen in roten Nadeln, bei langsamem Abkühlen in einer gelben Form erhalten. F: 158°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig, löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Petroläther.

2'-Jod-2.4-dinitro-diphenylamin $C_{12}H_8O_4N_3I = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4I$. *B.* Aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und 2-Jod-anilin in siedendem Alkohol (Linke, *B.* **56**, 850). — Gelbe Fasern (aus Alkohol + Aceton). F: 164—165°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aceton.

3'-Jod-2.4-dinitro-diphenylamin $C_{12}H_8O_4N_3I = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4I$. *B.* Aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und 3-Jod-anilin in Alkohol bei Siedetemperatur (Linke, *B.* **56**, 850) oder im Rohr bei 150° (van der Kam, *R.* **45**, 732). — Orangefarbene Krystalle (aus Aceton), dunkelbraune Nadeln (aus Eisessig). F: 133° (v. d. K.), 135° (L.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, Eisessig und Acetanhydrid, löslich in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Petroläther (L.; v. d. K.).

4'-Jod-2.4-dinitro-diphenylamin $C_{12}H_8O_4N_3I = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4I$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Linke, *B.* **56**, 850; van der Kam, *R.* **45**, 732). — Orangefarbene Schuppen (aus Alkohol + Aceton), gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 176° (v. d. K.), 185° (L.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig, löslich in Alkohol, schwer löslich in Petroläther und Äther (L.; v. d. K.).

2.4.2'-Trinitro-diphenylamin $C_{12}H_8O_6N_4 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (H 752). *B.* Aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und 2-Nitro-anilin in Alkohol im Rohr bei 175° oder in Pyridin auf dem Wasserbad (Davis, Ashdown, *Ind. eng. Chem.* **17**, 675; *C.* **1926** I, 551). — F: 186—186,2°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe. Gibt mit 1%iger alkoholischer Natronlauge, 1%igem alkoholischem Ammoniak und gesättigter alkoholischer Natriumcyanid-Lösung orange bis orangegelb gefärbte Lösungen.

2.4.3'-Trinitro-diphenylamin $C_{12}H_8O_6N_4 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (H 752; E I 362). Zur Bildung aus 4-Chlor- bzw. 4-Brom-1.3-dinitro-benzol und 3-Nitro-anilin (H 752; E I 362) vgl. Giua, Marcellino, Curti, *G.* **50** II, 308; van der Kam, *R.* **45**, 732; Ryan, Glover, *Pr. irish Acad.* [B] **34** [1917/19], 102. — F: 193° (v. d. K.), 193—194° (unkorr.) (R., G.). Leicht löslich in Aceton, Eisessig und Acetanhydrid, löslich in Benzol, Chloroform, Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Petroläther (v. d. K.); schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, fast unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff (R., G.). Die blaßgelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird bei Zusatz geringer Mengen Natriumnitrit nicht verändert (R., G.). — Gibt bei wochenlangem Aufbewahren mit Isoamylnitrit in Eisessig 2.4.3'.x-Tetranitro-diphenylamin (S. 409) (R., G.).

2.4.3′.x-Tetranitro-diphenylamin $C_{12}H_7O_8N_5$. *B.* s. S. 408. — Gelbe Prismen (aus Alkohol und Aceton). F: 190° (RYAN, GLOVER, *Pr. irish Acad.* [B] **34** [1917/19], 104). Leicht löslich in Aceton, löslich in Chloroform, schwer löslich in Alkohol. — Die Lösung in alkoh. Kalilauge ist blutrot.

2.4.4′-Trinitro-diphenylamin $C_{12}H_8O_6N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (H 752; E I 362). *B.* Aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und 4-Nitro-anilin in Alkohol im Rohr bei 150° (VAN DER KAM, *R.* **45**, 732) oder in Nitrobenzol bei Gegenwart von Kaliumcarbonat und einer Spur Kupfer(I)-jodid bei 100° (DAVIS, ASHDOWN, *Am. Soc.* **46**, 1054). Durch Erwärmen von 4′-Nitroso-2-nitro-diphenylamin mit Salpetersäure (D: 1,2) (CHARRIER, BERETTA, *G.* **54**, 980; *R. A. L.* [5] **33** II, 173). — F: 186° (Zers.) (v. D. K.), 186—186,7° (D., A., *Am. Soc.* **46**, 1054), 186—187° (CH., B.). Leicht löslich in Benzol und Acetanhydrid, löslich in Alkohol, Chloroform, Äther und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Petroläther (v. D. K.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe; gibt mit 1%igem alkoholischem Ammoniak, 1%iger alkoholischer Natronlauge und gesättigter alkoholischer Natriumcyanid-Lösung orange bis orangerote Lösungen (D., A., *Am. Soc.* **46**, 1052; *Ind. eng. Chem.* **17**, 675; *C.* **1926** I, 551).

2.4.2′.4′-Tetranitro-diphenylamin $C_{12}H_7O_8N_5 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ (H 752; E I 362). *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von 4-Brom-1.3-dinitro-benzol und 2.4-Dinitro-anilin in Nitrobenzol in Gegenwart von Kaliumcarbonat, Kupferstaub und Kaliumjodid auf 160° (RYAN, GLOVER, *Pr. irish Acad.* [B] **34** [1917/19], 103). Durch Nitrieren von 2.4-Dinitro-diphenylamin (vgl. H 752; E I 362) mit Salpeterschwefelsäure (30—45% Salpetersäure und 50—40% Schwefelsäure) bei 80—90° (MARSHALL, *J. ind. eng. Chem.* **12** [1920], 337). Durch Einw. von 12 Mol Salpetersäure (D: 1,51) auf N.N-Diphenyl-harnstoff, anfangs unter Kühlung mit Eis-Kochsalz (R., O'TOOLE, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* **17** [1922/24], 151). Aus Triphenyl-harnstoff (vgl. E I 362) durch Behandeln mit 12 Mol Salpetersäure (D: 1,51), anfangs unter Eis-Kochsalz-Kühlung und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Wasser (R., O'T., *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* **17**, 154). — Gelbe Krystalle (aus Essigester). F: 201—201,5° (DAVIS, ASHDOWN, *Am. Soc.* **46**, 1054), 199—199,5° (Maquennescher Block) (DESVERGNES, *Monit. scient.* [5] **15**, 154; *C.* **1925** II, 2051), 199—200° (RY., GLO.). Löslichkeit von 2.4.2′.4′-Tetranitro-diphenylamin s. in der folgenden Tabelle. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb; die Lösungen in 1%iger alkoholischer Natronlauge, in 1%igem alkoholischem Ammoniak und in gesättigter alkoholischer Natriumcyanid-Lösung sind orangerot (DA., A., *Am. Soc.*

Löslichkeit von 2.4.2′.4′-Tetranitro-diphenylamin[1]) (g in 100 g Lösungsmittel).

Lösungsmittel	Temperatur					
	13,5°	15°	35°	37°	50°	100°
Wasser	0,0082	—			0,0103	0,0202
Chloroform		0,201			0,478	
Tetrachlorkohlenstoff		0,020			0,040	
Benzol		0,320			0,998	
Toluol		0,361			0,710	
Methanol		0,100			0,519	
Äthylalkohol (96%ig)		0,040			0,233	
Äthylalkohol (absolut)		0,063			0,212	
Äther (absolut)		0,024	0,104			
Aceton		3,400			6,546	
Essigester		0,100			0,519	
Schwefelkohlenstoff		0,015		0,033		
Pyridin		6,807			12,472	

[1]) DESVERGNES, *Monit. scient.* [5] **15**, 154; *C.* **1925** II, 2051.

46, 1052). — Reagiert nicht mit Natriumhypochlorit in verd. Salzsäure bei 15—20° (SEYEWETZ, CHAIX, *Bl.* [4] **41**, 197, 205). Zur Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure zu 2.4.6.2′.4′.6′-Hexa-nitro-diphenylamin (vgl. E I 362) vgl. noch MARSHALL. Gibt mit Pyridin in Chloroform ein rötliches amorphes Produkt (F: ca. 80°) (DE.).

N-Methyl-N-phenyl-2.4-dinitro-anilin, 2.4-Dinitro-N-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{11}O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ (H 752; E I 362). Wird durch Natriumhydrosulfid (BAYER & Co., D.R.P. 381916; *C.* **1924** I, 1592; *Frdl.* **14**, 953) oder durch Natriumsulfid in siedender wäßrig-alkoholischer Lösung (LINDEMANN, *B.* **57**, 559) zu 4-Nitro-2-amino-N-methyl-diphenylamin reduziert.

Glutacondialdehyd-äthylimid-[2.4-dinitro-anil] $C_{13}H_{14}O_4N_4$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Formen (H 753). — Perchlorat $C_{13}H_{14}O_4N_4 + HClO_4$. Rotgelb. Färbt sich beim Aufbewahren an der Luft dunkler (PFEIFFER, RHEINBOLDT, WOLF, *A.* 441, 276).

Essigsäure-[2.4-dinitro-anilid], 2.4-Dinitro-acetanilid $C_8H_7O_5N_3$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 754; E I 362). *B.* Neben geringeren Mengen N.N-Diacetyl-2.4-dinitro-anilin bei 1-stdg. Kochen von 2.4-Dinitro-anilin mit 4 Mol Acetanhydrid (RAIFORD, TAFT, LANKELMA, *Am. Soc.* **46**, 2052). — *Darst.* Man trägt 200 g Acetanilid bei 0° langsam in 1200 g Salpetersäure (D: 1,52) ein und gießt auf Eis; Ausbeute ca. 80% (VAN DE VLIET, *R.* **43**, 610). — Beim Einleiten von Chlor in eine gekühlte Lösung von 2.4-Dinitro-acetanilid und Natriumacetat in Eisessig entsteht N-Chlor-2.4-dinitro-acetanilid (CHATTAWAY, DOWDEN, *Soc.* **125**, 1195). Gibt bei kurzem Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 110° 2.4-Dinitro-anilin (HOLLEMAN, VAN HAEFTEN, *R.* **40**, 95). — Die Stickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl ergibt zu niedrige Werte (MARGOSCHES, KRISTEN, *B.* **56**, 1948).

2.4-Dinitro-N-acetyl-diphenylamin $C_{14}H_{11}O_5N_3$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-diphenylamin und Acetanhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid (KEHRMANN, BAUMGARTNER, *Helv.* **9**, 675). — Hellgelbe Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 151° bis 152°.

N.N-Diacetyl-2.4-dinitro-anilin, N-[2.4-Dinitro-phenyl]-diacetamid $C_{10}H_9O_6N_3$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$ (H 754; E I 362). *B.* Neben überwiegenden Mengen 2.4-Dinitro-acetanilid bei 1-stdg. Kochen von 2.4-Dinitro-anilin mit 4 Mol Acetanhydrid (RAIFORD, TAFT, LANKELMA, *Am. Soc.* **46**, 2052).

Benzoesäure-[N-methyl-2.4-dinitro-anilid] $C_{14}H_{11}O_5N_3$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Als Hauptprodukt beim Behandeln von N-Methyl-benzanilid mit 2 Mol Kaliumnitrat in konz. Schwefelsäure (HESS, *B.* 18 [1885], 686; MEISENHEIMER, v. BUDKEWICZ, KANANOW, *A.* **423**, 83). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 138° (M., v. B., K.), 136° (H.).

2.4-Dinitro-carbanilsäure-methylester $C_8H_7O_6N_3$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 755). *B.* Beim Kochen von N-Nitro-N-äthyl-N'-[2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff mit Methanol (KNIPHORST, *R.* **44**, 699). — F: 127—128° (korr.).

2.4-Dinitro-carbanilsäure-äthylester, 2.4-Dinitro-phenylurethan $C_9H_9O_6N_3$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 755; E I 363). *B.* Durch Nitrieren von 2-Nitro-phenylurethan oder 4-Nitro-phenylurethan mit rauchender Salpetersäure in der Kälte (RYAN, CONNOLLY, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* **17** [1922/24], 130). Durch Behandeln von Äthyl-[4-nitro-phenyl]-urethan mit Salpeterschwefelsäure unter Kühlung (R., C., *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* **17**, 129). Beim Kochen von N-Nitro-N-äthyl-N'-[2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff mit Alkohol (KNIPHORST, *R.* **44**, 699). — F: 109—111° (R., C.).

2.4-Dinitro-phenylharnstoff $C_7H_6O_5N_4$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (E I 363). *B.* Bei der Einw. von kaltem alkoholischem Ammoniak auf N-Nitro-N-äthyl-N'-[2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff (KNIPHORST, *R.* **44**, 698). Durch Erhitzen von 2.4-Dinitro-phenylcyanamid mit alkoh. Salzsäure (GIUA, PETRONIO, *J. pr.* [2] **110**, 301). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 178° (trübe Schmelze) (G., P.), 194—195° (korr.; Zers.) (K.). — Gibt mit rauchender Salpetersäure keine Färbung (G., P.).

N-Methyl-N'-[2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff $C_8H_8O_5N_4$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$ (H 755). *B.* Aus N-Nitro-N-äthyl-N'-[2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff und Methylamin in siedendem verdünntem Alkohol (KNIPHORST, *R.* **44**, 716).

N-Phenyl-N'-[2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff $C_{13}H_{10}O_5N_4$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Umsetzung von Anilin mit N'-Nitro-N-[2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff oder N-Nitro-N-äthyl-N'-[2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff in siedendem Äther oder mit N-Nitro-N-methyl-N'-[2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff in siedendem Alkohol (KNIPHORST, *R.* **44**, 719, 720). — Gelbe Nadeln (aus Aceton). F: 186—187° (korr.; Zers.). Leicht löslich in Aceton und in warmem Alkohol, schwer in siedendem Benzol, Chloroform, Petroläther und Wasser, sehr schwer in Äther.

N.N'-Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff $C_{13}H_8O_9N_6$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$ (H 755; E I 363). *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von N.N'-Diphenyl-harnstoff (vgl. H 755; E I 363) mit überschüssiger Salpetersäure (D: 1,51), zunächst unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch (RYAN, O'TOOLE, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* **17** [1922/24], 147). Bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure auf N.N'-Diphenyl-thioharnstoff (vgl. H 755) bei 75—85° (LOH, DEHN, *Am. Soc.* **48**, 2958). — Gelbe Nadeln. F: 204° (L., D.).

N'-Nitro-N-[2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff $C_7H_5O_7N_5$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NO_2$ (E I 363). *B.* Bei der Einw. von 12 Mol Salpetersäure (D: 1,51) auf Phenylharnstoff (vgl. E I 363), anfangs unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch (RYAN, O'TOOLE, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* **17** [1922/24], 143). Bei längerer Einw. von rauchender Salpetersäure auf 2.4-Dinitro-

phenylcyanamid (GIUA, PETRONIO, *J. pr.* [2] **110**, 300). — Orangerote Blättchen (aus Alkohol + Aceton). F: 146—147° (Zers.) (G., P.), 164° (Zers.) (R., O'T.). — Gibt mit Phenylhydrazin in Äther ein nicht näher beschriebenes Salz (KNIPHORST, *R.* **44**, 723).

N-Nitro-N-methyl-N'-[2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff $C_8H_7O_7N_5 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot N(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von N-Methyl-N'-phenyl-harnstoff mit absol. Salpetersäure, zunächst bei —15°, dann bei Raumtemperatur (KNIPHORST, *R.* **44**, 715). — Zersetzt sich bei 70° (korr.). Sehr leicht löslich in kaltem Aceton, ziemlich leicht in kaltem Chloroform. — Liefert beim Behandeln mit Anilin in Alkohol N-Phenyl-N'-[2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff.

N-Nitro-N-äthyl-N'-[2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff $C_9H_9O_7N_5 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot N(NO_2)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Äthyl-N'-phenyl-harnstoff bei der Einw. von absol. Salpetersäure, zunächst bei —15°, dann bei Raumtemperatur (KNIPHORST, *R.* **44**, 696, 717). Entsteht auch bei analoger Behandlung von N-Äthyl-N'-phenyl-thioharnstoff (K., *R.* **44**, 717). — Aus Aceton mit Petroläther gefällt. Zersetzt sich bei 90—95° (korr.). Leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwer in Äther und Petroläther. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser unter Bildung von 2.4-Dinitro-anilin, Äthylnitramin und Kohlendioxyd (K., *R.* **44**, 697). Gibt beim Behandeln mit 10%iger Natronlauge in der Kälte 2.4-Dinitro-anilin, bei Siedetemperatur 2.4-Dinitrophenol (K., *R.* **44**, 698). Gibt mit alkoh. Ammoniak in der Kälte 2.4-Dinitro-phenylharnstoff, bei 100° 2.4-Dinitro-anilin (K., *R.* **44**, 698). Liefert mit Hydrazinhydrat in Alkohol 4-[2.4-Dinitro-phenyl]-semicarbazid; reagiert analog mit Phenylhydrazin in Äther (K., *R.* **44**, 723, 724). Liefert beim Kochen mit Alkohol 2.4-Dinitro-carbanilsäure-äthylester (K., *R.* **44**, 699, 718). Gibt beim Erwärmen mit Anilin in Äther N-Phenyl-N'-[2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff und Äthylnitramin (K., *R.* **44**, 719).

N-Cyan-2.4-dinitro-anilin, 2.4-Dinitro-phenylcyanamid $C_7H_4O_4N_4 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CN$. *B.* Aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und Cyanamid in verd. Alkohol (GIUA, PETRONIO, *J. pr.* [2] **110**, 300). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 168—169°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Aceton und Benzol, schwer in Äther und Ligroin. Löst sich in konz. Salpetersäure und Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe. — Gibt bei längerer Einw. von rauchender Salpetersäure N'-Nitro-N-[2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff. Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Salzsäure 2.4-Dinitro-phenylharnstoff.

4-[2.4-Dinitro-phenyl]-semicarbazid $C_7H_7O_5N_5 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus N-Nitro-N-äthyl-N'-[2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff und Hydrazinhydrat in Alkohol (KNIPHORST, *R.* **44**, 724). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 195—197° (korr.; Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwer in den meisten anderen Lösungsmitteln.

Aceton-[4-(2.4-dinitro-phenyl)-semicarbazon] $C_{10}H_{11}O_5N_5 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 4-[2.4-Dinitro-phenyl]-semicarbazid mit Aceton (KNIPHORST, *R.* **44**, 724). — Hellgelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 205—210°. In der Wärme leicht löslich in Aceton und Eisessig, ziemlich leicht in warmem Alkohol, ziemlich schwer in Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser.

Benzaldehyd-[4-(2.4-dinitro-phenyl)-semicarbazon] $C_{14}H_{11}O_5N_5 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-[2.4-Dinitro-phenyl]-semicarbazid und Benzaldehyd in siedendem Alkohol (KNIPHORST, *R.* **44**, 724). — Hellgelb. Zersetzt sich von 225° an, schmilzt bei 241° (korr.). In der Wärme ziemlich leicht löslich in Aceton und Eisessig, schwer in Alkohol und Benzol, sehr schwer oder unlöslich in Chloroform, Äther und Wasser.

N-Methyl-2.4-dinitro-carbanilsäure-methylester $C_9H_9O_6N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot N(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 756). Gibt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 150° N-Methyl-2.4-dinitro-anilin (VAN ROMBURGH, *R.* **48**, 923). Bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure bei Raumtemperatur erhält man N-Methyl-2.4.6-trinitro-carbanilsäure-methylester.

N-Methyl-2.4-dinitro-carbanilsäure-äthylester, Methyl-[2.4-dinitro-phenyl]-urethan $C_{10}H_{11}O_6N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot N(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 756). Vgl. dazu VAN ROMBURGH, *R.* **48**, 925.

N.N'-Dimethyl-N.N'-bis-[2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff $C_{15}H_{12}O_9N_6 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-harnstoff und Salpeterschwefelsäure bei 60—70° (APARD, *Mém. Poud.* **22** [1926], 180; *C.* **1927** II, 2531). — Gelbes Pulver. F: 192°. Löslich in siedendem Isoamylalkohol, Aceton und Essigester, fast unlöslich in siedendem Alkohol. — Bei der Einw. von verd. Schwefelsäure entsteht 2.4-Dinitro-methylanilin. — Die Lösung in Aceton gibt mit Kalilauge eine violette Färbung.

Äthyl-[2.4-dinitro-phenyl]-carbamidsäure-äthylester (?), Äthyl-[2.4-dinitro-phenyl]-urethan (?) $C_{11}H_{13}O_6N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot N(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (?). *B.* Entsteht, meist in geringer Menge neben anderen Produkten, beim Behandeln von N-Äthyl-carbanilsäure-äthylester mit Stickstofftetroxyd in Tetrachlorkohlenstoff, mit rauchender Salpetersäure in der Kälte oder mit Salpetersäure (D: 1,42) in heißem Eisessig (RYAN, CONNOLLY, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.*

17 [1922/24], 126, 127, 128). — Prismen (aus Alkohol). F: 88—89°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Äther und Aceton, schwer in Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin, unlöslich in Wasser sowie in verd. Säuren und Alkalien.

N.N'-Diäthyl-N.N'-bis-[2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff $C_{17}H_{16}O_9N_6 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus N.N'-Diäthyl-N.N'-diphenyl-harnstoff durch Einw. von rauchender Salpetersäure unter Kühlung (GIUA, GUASTALLA, *Atti Accad. Torino* **60**, 75; *C.* **1925** II, 1117) oder beim Erhitzen mit Salpeterschwefelsäure auf 60—70° (APARD, *Mém. Poud.* **22**, 180; *C.* **1927** II, 2531). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 178° (A.). Leicht löslich in Benzol und Aceton, schwer in Alkohol, sehr schwer in Äther und Petroläther (GI., GU.); leichter löslich als N.N'-Dimethyl-N.N'-bis-[2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff (A.). — Färbt sich am Licht rot (GI., GU.). Liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure 2.4-Dinitro-äthylanilin (GI., GU.). — Gibt mit Kalilauge in Aceton eine violette Färbung (A.).

Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-carbamidsäure-äthylester, 2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenylurethan $C_{15}H_{11}O_{10}N_5 = [(O_2N)_2C_6H_3]_2N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Diphenylurethan oder von 4-Nitro-diphenylurethan mit Salpeterschwefelsäure (RYAN, DONNELLAN, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* **17** [1922/24], 115, 117). — Gelbliche Prismen (aus Chloroform und Alkohol). F: 184° bis 185°. Schwer löslich in Petroläther, Alkohol und Äther, löslich in Chloroform und Benzol, leicht löslich in Aceton. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 160—180° 2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenylamin.

N-[2.4-Dinitro-phenyl]-dl-alanin-äthylester $C_{11}H_{13}O_6N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von N-[2.4-Dinitro-phenyl]-dl-alanin (E I 364) mit alkoh. Salzsäure (ABDERHALDEN, STIX, *H.* **129**, 145, 150). — Gelbe Krystalle. F: 60°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther.

[N-(2.4-Dinitro-phenyl)-dl-leucyl]-glycin $C_{14}H_{18}O_7N_4 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von dl-Leucyl-glycin (E II 4, 872) mit 4-Chlor-1.3-dinitrobenzol und Natriumdicarbonat in Alkohol (ABDERHALDEN, STIX, *H.* **129**, 153). — Gelbe Krystalle (aus verd. Methanol). F: 120°. Löslich in Alkalilauge.

Oximinoessigsäure-[2.4-dinitro-anilid] $C_8H_6O_6N_4 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH{:}N\cdot OH$. *B.* Bei längerer Einw. von kalter Salpetersäure (D: 1,5) auf Oximinoessigsäure-anilid (S. 265) oder auf Oximinoessigsäure-[4-nitro-anilid] (S. 394) (BORSCHE, FRITZSCHE, *B.* **59**, 273). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 184°. — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid 2.4-Dinitroacetanilid.

N.N'-Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-äthylendiamin $C_{14}H_{12}O_8N_6 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$ (H 757). Gibt beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,5) auf 60—80° N.N'-Dinitro-N.N'-bis-[2.4.6-trinitro-phenyl]-äthylendiamin (S. 426) (Höchster Farbw., D.R.P. 300082; *C.* **1920** II, 188; *Frdl.* **13**, 225).

N-Chlor-2.4-dinitro-acetanilid $C_8H_6O_5N_3Cl = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NCl\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf 2.4-Dinitro-acetanilid bei Gegenwart von Natriumacetat in Eisessig unter Kühlung (CHATTAWAY, DOWDEN, *Soc.* **125**, 1195). — Gelbliche Prismen (aus Petroläther). F: 54—55°. Schwer löslich in Petroläther. — Gibt beim Erwärmen mit Eisessig oder mit Eisessig und wenig konz. Salzsäure 2.4-Dinitro-acetanilid und Chlor; beim Erhitzen mit Eisessig und wenig konz. Salzsäure im mit Chlor gefüllten Rohr entstehen 2.4-Dinitro-anilin und andere Produkte.

3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-[2.4-dinitro-anilid] $C_{12}H_8O_8N_4S = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) auf 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-[2-nitro-anilid] oder auf 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-[4-nitro-anilid] (BELL, *Soc.* **1929**, 2789). — Nadeln (aus Eisessig). F: 210°.

p-Toluolsulfonsäure-[2.4-dinitro-anilid] $C_{13}H_{11}O_6N_3S = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Die H 757 unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist als 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-[2.4-dinitro-anilid] (s. u.) erkannt (BELL, *Soc.* **1929**, 2788). — *B.* p-Toluolsulfonsäure-[2.4-dinitro-anilid] entsteht beim Erwärmen von p-Toluolsulfonsäure-[2-nitro-anilid] oder von p-Toluolsulfonsäure-[4-nitro-anilid] mit Salpetersäure (D: 1,42) auf dem Wasserbad (B., *Soc.* **1929**, 2789). — Nadeln (aus Eisessig). F: 161°. — Gibt bei weiterer Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-[2.4-dinitro-anilid].

2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-[2.4-dinitro-anilid] $C_{13}H_{10}O_8N_4S = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3$ (H 757). Diese Konstitution kommt auch der H 757 als p-Toluolsulfonsäure-[2.4-dinitro-anilid] beschriebenen Verbindung zu (BELL, *Soc.* **1929**, 2788). — *B.* Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) auf p-Toluolsulfonsäure-[2.4-dinitro-anilid] in Eisessig (BELL, *Soc.* **1929**, 2789). Beim Eintragen von p-Toluolsulfonsäure-anilid in 4 Tle. kalte rauchende Salpetersäure (D: 1,518) (REVERDIN, CRÉPIEUX, *Bl.* [3] **25** [1901], 1048; *B.* **34** [1901], 3000). — F: 220° (B.).

Methionsäure-bis-[N-äthyl-2.4-dinitro-anilid] $C_{17}H_{18}O_{12}N_6S_2$ = $[(O_2N)_2C_6H_3\cdot N(C_2H_5)\cdot SO_2]_2CH_2$. *B.* Beim Eintragen von Methionsäure-bis-äthylanilid in absol. Salpetersäure unter Wasserkühlung (BACKER, *R.* **47**, 948). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 219° (unter Braunfärbung). — Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 175° zu einem geringen Teil in Methionsäure und N-Äthyl-2.4-dinitro-anilin gespalten.

N-Nitroso-2.4-dinitro-diphenylamin, 2.4-Dinitro-diphenylnitrosamin $C_{12}H_8O_5N_4$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot N(NO)\cdot C_6H_5$. *B.* Bei mehrtägigem Aufbewahren von 2.4-Dinitro-diphenylamin mit Isoamylnitrit in Eisessig in der Kälte (RYAN, GLOVER, *Pr. irish Acad.* [B] **34** [1917/19], 100). — Blaßgelbe Prismen (aus Chloroform). F: 149—151°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe.

2.5-Dinitro-anilin $C_6H_5O_4N_3$, s. nebenstehende Formel (H 757; E I 365). F: 138° (VAN DE VLIET, *R.* **43**, 619). — Liefert beim Behandeln mit Kaliumchlorat und konz. Salzsäure 4-Chlor-2.5-dinitro-anilin und 6-Chlor-2.5-dinitro-anilin (HOLLEMAN, *R.* **39**, 455; vgl. v. D. V.). Beim Sättigen einer Suspension in Pyridin und Ammoniak (D: 0,880) mit Schwefelwasserstoff bei 100° entsteht 4-Nitro-phenylendiamin-(1.3) (BRADY, DAY, REYNOLDS, *Soc.* **1929**, 2265).

NH_2 · NO_2 · O_2N

N-Methyl-2.5-dinitro-anilin, 2.5-Dinitro-methylanilin $C_7H_7O_4N_3$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_3$ (H 757). *B.* Durch Einw. von Schwefelsäure auf Methyl-[2.5-dinitro-phenyl]-nitrosamin (s. u.) in Gegenwart von Harnstoff, erst bei 50°, dann bei 100° (MACMILLAN, READE, *Soc.* **1929**, 2867). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 163°. Löslich in kaltem Chloroform, Aceton und Eisessig und in warmem Tetrachlorkohlenstoff und Alkohol. Löslich in verd. Mineralsäuren.

N.N-Dimethyl-2.5-dinitro-anilin, 2.5-Dinitro-dimethylanilin $C_8H_9O_4N_3$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot N(CH_3)_2$ (H 757; E I 365). *B.* Neben 3.4-Dinitro-dimethylanilin beim Behandeln von 3-Nitro-dimethylanilin mit einem Gemisch aus 10 Vol. 60%iger Schwefelsäure und 1 Vol. 30%iger Salpetersäure (SWANN, *Soc.* **117**, 3). Zur Bildung bei der Einw. von Natriumnitrit und verd. Salzsäure auf 3-Nitro-dimethylanilin (E I 365) vgl. MACMILLAN, READE, *Soc.* **1929**, 2865. — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine gesättigte Lösung in Eisessig erhält man eine gelbe bis orangefarbene labile Modifikation (FORSTER, COULSON, *Soc.* **121**, 1997). — Gibt beim Behandeln mit Brom in verd. Salzsäure 4-Brom-2.5-dinitro-dimethylanilin (F., C., *Soc.* **121**, 1995). Gibt bei der Einw. von Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure oder Salzsäure Methyl-[2.5-dinitro-phenyl]-nitrosamin (SMIT, *Versl. Akad. Amsterdam* **28**, 157; *C.* **1920** I, 752; M., R.). Bei langer Einw. von salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure oberhalb 20° entsteht Methyl-[2.4.5-trinitro-phenyl]-nitrosamin (SMIT). Beim Behandeln mit 58%iger Salpetersäure (VAN ROMBURGH, *R.* **8** [1889], 274; vgl. SMIT, *Versl. Akad. Amsterdam* **28**, 156) sowie beim Erwärmen mit 70%iger Salpetersäure auf 30° (SWANN, *Soc.* **117**, 2) erhält man 2.4.5-Trinitro-dimethylanilin als Hauptprodukt. Bei der Einw. von 80%iger Salpetersäure, zuerst bei 30°, später unter Kühlung, entsteht 2.4.5-Trinitro-methylanilin (Sw.). Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Zinkchlorid 1-Methyl-3-acetyl-6-nitro-benzimidazolon (Syst. Nr. 3567) (VAN RO., HUYSER, *Versl. Akad. Amsterdam* **35**, 667; *C.* **1926** II, 2064).

N.N-Diäthyl-2.5-dinitro-anilin, 2.5-Dinitro-diäthylanilin $C_{10}H_{13}O_4N_3$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot N(C_2H_5)_2$ (H 758; E I 365). Beim Erhitzen mit Zinkchlorid in Acetanhydrid entsteht 4-Äthyl-1-acetyl-6-nitro-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinoxalin (VAN ROMBURGH, HUYSER, *Versl. Akad. Amsterdam* **35**, 670; *C.* **1926** II, 2064).

Methyl-[2.5-dinitro-phenyl]-nitrosamin $C_7H_6O_5N_4$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot N(NO)\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.5-Dinitro-dimethylanilin beim Behandeln mit Natriumnitrit in verd. Mineralsäure (SMIT, *Versl. Akad. Amsterdam* **28**, 157; *C.* **1920** I, 752; MACMILLAN, READE, *Soc.* **1929**, 2866). — Orangefarbene Nadeln und Tafeln (aus Alkohol). F: 128° (M., R.). Löslich in Methanol, Alkohol, Chloroform, Aceton, Benzol und Eisessig, schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin und Äther; unlöslich in verd. Säuren (M., R.). — Liefert beim Erwärmen mit Harnstoff in 62%iger Schwefelsäure 2.5-Dinitro-methylanilin.

2.6-Dinitro-anilin $C_6H_5O_4N_3$, s. nebenstehende Formel (H 758; E I 365). *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine siedende alkoholische Lösung von 2-Chlor-1.3-dinitro-benzol (vgl. E I 365) (v. AUWERS, FRESE, *B.* **59**, 553). Zur Bildung aus dem Kaliumsalz der 2.6-Dinitro-anilin-sulfonsäure-(4) beim Erhitzen mit Schwefelsäure (H 758) vgl. HOLLEMAN, VAN HAEFTEN, *R.* **40**, 94. — Goldglänzende Blättchen (aus 50%iger Essigsäure). F: 137° (H., VAN H.).

NH_2 · O_2N · NO_2

N-Phenyl-2.6-dinitro-anilin, 2.6-Dinitro-diphenylamin $C_{12}H_9O_4N_3$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_5$ (H 758; E I 365). *B.* Beim Erwärmen von 1.2.3-Trinitro-benzol mit Anilin in Methanol (BORSCHE, *B.* **56**, 1501). Beim Kochen von 3.5-Dinitro-4-anilino-benzoldiazoniumsalzen mit 96%igem Alkohol und wenig Kupferpulver (LINDEMANN, WESSEL, *B.* **58**, 1228). — Orangefarbene Blättchen (aus Alkohol).

N-Methyl-3.4-dinitro-anilin, 3.4-Dinitro-methylanilin $C_7H_7O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 3.4-Dinitro-dimethylanilin mit Chromsäure in Eisessig (FORSTER, COULSON, *Soc.* 121, 1994). — F: 156°.

NH·CH₃ / ·NO₂ / NO₂

N.N-Dimethyl-3.4-dinitro-anilin, 3.4-Dinitro-dimethylanilin $C_8H_9O_4N_3$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot N(CH_3)_2$ (H 758; E I 365). Ein von SWANN (*Soc.* 117, 1) als β-Form bezeichnetes Präparat vom Schmelzpunkt 154° ist nach VAN ROMBURGH (*Versl. Akad. Amsterdam* 32, 333; *C.* 1923 III, 836) und HODGSON, SMITH (*Soc.* 1931, 1508) ein Gemisch von 3.4-Dinitro-dimethylanilin mit wenig 2.4.5-Trinitro-dimethylanilin. — *B.* Neben anderen Produkten beim Nitrieren von Dimethylanilin (vgl. H 757 bei 2.5-Dinitro-dimethylanilin und E I 365) mit Salpeterschwefelsäure bei 0° (VAN R., *R.* 42, 804). Durch Nitrieren von 3-Nitro-dimethylanilin (vgl. H 758; E I 365) mit 20%iger Salpetersäure (SWANN, *Soc.* 117, 3). — F: 176° (Sw.; VAN R., *R.* 42, 804). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig 3.4-Dinitro-methylanilin (FORSTER, COULSON, *Soc.* 121, 1994). Bei der Bromierung mit Brom in verd. Salzsäure entsteht 6-Brom-3.4-dinitro-dimethylanilin (F., C., *Soc.* 121, 1995). Einw. von salpetriger Säure führt zu Methyl-[3.4-dinitro-phenyl]-nitrosamin (SMIT, *Versl. Akad. Amsterdam* 28, 157; *C.* 1920 I, 752). Liefert beim Nitrieren mit Salpetersäure in Abwesenheit von salpetriger Säure 2.4.5-Trinitro-dimethylanilin und eine geringe Menge 2.3.4-Trinitro-dimethylanilin (SM.; vgl. F., C., *Soc.* 121, 1988, 1989); in Gegenwart von salpetriger Säure entstehen Methyl-[3.4-dinitro-phenyl]-nitrosamin und Methyl-[2.4.5-trinitro-phenyl]-nitrosamin (SM.). Gibt mit alkoh. Ammoniak bei wochenlangem Aufbewahren oder bei mehrstündigem Erhitzen im Rohr auf 120° $N^1.N^1$-Dimethyl-4-nitro-phenylendiamin-(1.3) (VAN R., *R.* 42, 804). Reagiert analog mit Methylamin und Dimethylamin (VAN R., *R.* 42, 805; F., C., *Soc.* 121, 1996).

N.N-Diäthyl-3.4-dinitro-anilin, 3.4-Dinitro-diäthylanilin $C_{10}H_{13}O_4N_3$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot N(C_2H_5)_2$ (H 759; E I 366). Zur Bildung bei der Nitrierung von Diäthylanilin mit Salpeterschwefelsäure (E I 366) vgl. VAN ROMBURGH, *R.* 42, 804.

Essigsäure-[3.4-dinitro-anilid], 3.4-Dinitro-acetanilid $C_8H_7O_5N_3$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 759). *B.* Neben 2.3-Dinitro-acetanilid und 2.5-Dinitro-acetanilid beim Nitrieren von 3-Nitro-acetanilid (vgl. H 759) mit einem Gemisch aus gleichen Raumteilen Schwefelsäure (D: 1,84) und Salpetersäure (D: 1,52) bei 0—10°; Trennung von den Isomeren durch Umkrystallisieren aus Alkohol (VAN DE VLIET, *R.* 43, 611).

Methyl-[3.4-dinitro-phenyl]-nitrosamin $C_7H_6O_5N_4$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot N(NO)\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von salpetriger Säure auf 3.4-Dinitro-dimethyl-anilin (SMIT, *Versl. Akad. Amsterdam* 28, 157; *C.* 1920 I, 752). — F: 108—109°.

3.5-Dinitro-anilin $C_6H_5O_4N_3$, s. nebenstehende Formel (H 759; E I 366). *B.* Zur Bildung bei der Reduktion von 1.3.5-Trinitro-benzol mit wäßrig-alkoholischer Ammoniumsulfid-Lösung (H 759) vgl. NICOLET, *Am. Soc.* 49, 1813; VAN DUIN, *R.* 39, 581. Entsteht ferner aus 1.3.5-Trinitro-benzol bei der Reduktion mit Titan(III)-chlorid in Alkohol (VAN D.). — F: 162° (korr.) (VAN D.).

NH₂ / O₂N· ·NO₂

N.N'-Bis-[3.5-dinitro-phenyl]-thioharnstoff $C_{13}H_8O_8N_6S$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Schütteln von 3.5-Dinitro-anilin mit Thiophosgen in Wasser (DYSON, GEORGE, HUNTER, *Soc.* 1927, 444). — Gelbe Prismen (aus Petroläther + Eisessig). F: 160°.

4-Chlor-2.3-dinitro-acetanilid $C_8H_6O_5N_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Chlor-2-nitro-acetanilid beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure bei —5°, neben 4-Chlor-2.5-dinitro-acetanilid (HOLLEMAN, *R.* 39, 444). — Wurde nicht isoliert.

NH·CO·CH₃ / ·NO₂ / ·NO₂ / Cl

5-Chlor-2.4-dinitro-anilin $C_6H_4O_4N_3Cl$, s. nebenstehende Formel (H 759; E I 366). *B.* Zur Bildung bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol (H 759; E I 366) vgl. VAN DE VLIET, *R.* 43, 609; HODGSON, *J. Soc. Dyers Col.* 42, 367; *C.* 1927 I, 1431. Durch Verseifung von 5-Chlor-2.4-dinitro-acetanilid mit 50%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (KEHRMANN, STANOJEWITSCH, *Helv.* 8, 665). — Liefert beim Behandeln mit Zinn(II)-chlorid und Kochen des Reaktionsprodukts mit Ameisensäure 6-Chlor-5-formamino-benzimidazol; bei Verwendung von Zinn und Salzsäure entsteht unter gleichen Bedingungen 4.6-Dichlor-5-formamino-benzimidazol (FRIES, *A.* 454, 211, 212).

NH₂ / ·NO₂ / Cl· / NO₂

N-Methyl-5-chlor-2.4-dinitro-anilin, 5-Chlor-2.4-dinitro-methylanilin $C_7H_6O_4N_3Cl$ = $(O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Chlor-1.2.4-trinitro-benzol und Benzaldehyd-methylimid in siedendem Alkohol (GIUA, *G.* 53, 55). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 106—107°. Löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Chloroform und Essigsäure, schwer löslich in Petroläther.

N.N-Dimethyl-5-chlor-2.4-dinitro-anilin, 5-Chlor-2.4-dinitro-dimethylanilin $C_8H_8O_4N_3Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl \cdot N(CH_3)_2$ (E I 366). *B.* In fast theoretischer Ausbeute bei 3-stdg. Kochen von 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol mit Dimethylamin und Natriumacetat in Alkohol (vgl. E I 366) (BORSCHE, *B.* **54**, 674 Anm.).

5-Chlor-2.4-dinitro-acetanilid $C_8H_6O_5N_3Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (E I 366). *B.* Durch Nitrieren von 3-Chlor-acetanilid mit einem Gemisch von 3 Gewichtsteilen konz. Schwefelsäure und 1 Tl. Salpetersäure (D: 1,52) unterhalb 0° (KEHRMANN, STANOJEWITSCH, *Helv.* 8, 664). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 136°.

6-Chlor-2.4-dinitro-anilin $C_6H_4O_4N_3Cl$, s. nebenstehende Formel (E I 367). *B.* Zur Bildung bei der Umsetzung von 4.5-Dichlor-1.3-dinitro-benzol mit alkoh. Ammoniak (E I 367) vgl. HOLLEMAN, *R.* **39**, 451. Bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf 6-Chlor-1.2.4-trinitro-benzol (H., *Versl. Akad. Amsterdam* **31**, 294; *C.* **1923** III, 746; VAN DE VLIET, *R.* **43**, 613). Aus 2.4-Dinitro-anilin bei der Chlorierung mit Natriumhypochlorit in verd. Salzsäure bei 15—20° (SEYEWETZ, CHAIX, *Bl.* [4] **41**, 197, 204), mit Kaliumchlorat und Salzsäure (H., *Versl. Akad. Amsterdam* **31**, 294; *C.* **1923** III, 746; VAN DE V., *R.* **43**, 610) oder mit Chlor in Eisessig + konz. Salzsäure (CHATTAWAY, DOWDEN, *Soc.* **125**, 1196). Beim Kochen von N-Nitro-N-äthyl-N'-[6-chlor-2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff mit Wasser (KNIPHORST, *R.* **44**, 712, 714). — F: 156° (CHATT., D.), 159° (korr.) (K.; H., *Versl. Akad. Amsterdam* **31**, 294). — Bei der Einw. von Chlorkalk in essigsaurer Lösung entstehen nicht näher beschriebenes N.N.6-Trichlor-2.4-dinitro-anilin und 6.6'-Dichlor-2.4.2'.4'-tetranitro-azobenzol (ORTON, BAYLISS, *Soc.* **123**, 2791).

NH_2 / Cl · ⬡ · NO_2 / NO_2

6-Chlor-2.4-dinitro-acetanilid $C_8H_6O_5N_3Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 6-Chlor-2.4-dinitro-anilin mit Acetanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure (CHATTAWAY, DOWDEN, *Soc.* **125**, 1196; KNIPHORST, *R.* **44**, 713) oder mit Acetanhydrid, Eisessig und etwas konz. Schwefelsäure (HOLLEMAN, *R.* **39**, 451). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol), fast farblose Prismen (aus Eisessig). Schmilzt bei 227—228° (korr.) unter Zersetzung (Beginn der Zersetzung bei 220°) (K.); F: 221° (CH., D.). Sehr leicht löslich in siedendem Benzol, leicht in siedendem Alkohol, schwer in siedendem Wasser, Chloroform und Petroläther (K.). — Liefert beim Schütteln mit unterchloriger Säure in Chloroform N.6-Dichlor-2.4-dinitro-acetanilid (CH., D.).

6-Chlor-2.4-dinitro-carbanilsäure-methylester $C_8H_6O_6N_3Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von N-Nitro-N-äthyl-N'-[6-chlor-2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff mit Methanol (KNIPHORST, *R.* 44, 714). — Hellgelbe Nadeln. F: 183,5° (korr.).

6-Chlor-2.4-dinitro-carbanilsäure-äthylester $C_9H_8O_6N_3Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 6-Chlor-2.4-dinitro-phenylharnstoff mit Alkohol (KNIPHORST, *R.* **44**, 714). Beim Erwärmen von N-Nitro-N-äthyl-N'-[6-chlor-2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff mit Alkohol (K.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 160° (korr.; Zers.). Sehr leicht löslich in Aceton und Chloroform, leicht in siedendem Alkohol und Benzol, schwer in siedendem Wasser und Petroläther sowie in kaltem Äther.

6-Chlor-2.4-dinitro-phenylharnstoff $C_7H_5O_5N_4Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Ammoniak auf N-Nitro-N-äthyl-N'-[6-chlor-2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff (KNIPHORST, *R.* 44, 713). — F: 212—213° (korr.; Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol, schwer in Benzol und Chloroform, leicht in siedendem Aceton. — Geht schon beim Umkrystallisieren aus Alkohol teilweise in 6-Chlor-2.4-dinitro-carbanilsäure-äthylester über.

N-Phenyl-N'-[6-chlor-2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff $C_{13}H_9O_5N_4Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Umsetzung von N-Nitro-N-äthyl-N'-[6-chlor-2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff mit Anilin in Alkohol (KNIPHORST, *R.* 44, 722). — F: 168,5° (korr.; Zers.). Sehr leicht löslich in Aceton und siedendem Alkohol, schwer in siedendem Benzol, Chloroform und Petroläther, sehr schwer in siedendem Wasser.

N-Nitro-N-äthyl-N'-[6-chlor-2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff $C_9H_8O_7N_5Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl \cdot NH \cdot CO \cdot N(NO_2) \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von N-Äthyl-N'-[2-chlor-phenyl]-harnstoff mit absol. Salpetersäure, anfangs bei —15°, dann bei Raumtemperatur (KNIPHORST, *R.* 44, 712). — Zersetzt sich zwischen 50° und 60° unter Gasentwicklung. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Äthylnitramin, 6-Chlor-2.4-dinitro-anilin und Kohlendioxyd. Gibt beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak in der Kälte 6-Chlor-2.4-dinitro-phenylharnstoff, bei 100° im Rohr 6-Chlor-2.4-dinitro-anilin. Beim Erwärmen mit absol. Alkohol entsteht 6-Chlor-2.4-dinitro-carbanilsäure-äthylester. Liefert bei der Umsetzung mit Anilin in Alkohol N-Phenyl-N'-[6-chlor-2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff (K., *R.* 44, 722).

N.6-Dichlor-2.4-dinitro-acetanilid $C_8H_5O_5N_3Cl_2 = (O_2N)_2C_6H_2Cl \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln einer Suspension von 6-Chlor-2.4-dinitro-acetanilid in Chloroform mit unterchloriger Säure (CHATTAWAY, DOWDEN, *Soc.* **125**, 1196). — Gelbliche Prismen (aus Petroläther). F: 68,5°.

Sehr schwer löslich in Petroläther. — Geht beim Erhitzen mit Eisessig wieder in 6-Chlor-2.4-dinitro-acetanilid über.

x-Chlor-2.4-dinitro-anilin $C_6H_4O_4N_3Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot NH_2$. *B.* Beim Chlorieren von 2.4-Dinitro-anilin mit 46%iger Salzsäure und 2,3%iger Wasserstoffperoxyd-Lösung (LEULIER, *Bl.* [4] **35**, 1327). — F: 131—132°.

4-Chlor-2.5-dinitro-anilin $C_6H_4O_4N_3Cl$, Formel I. *B.* Neben geringeren Mengen 6-Chlor-2.5-dinitro-anilin beim Behandeln von 2.5-Dinitro-anilin mit Kaliumchlorat und konz. Salzsäure (HOLLEMAN, *R.* **39**, 455). Beim Erwärmen von 4-Chlor-2.5-dinitro-acetanilid mit konz. Schwefelsäure auf 110° (H., *R.* **39**, 444).

4-Chlor-2.5-dinitro-acetanilid $C_8H_6O_5N_3Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Neben 4-Chlor-2.3-dinitro-acetanilid beim Behandeln von 4-Chlor-2-nitro-acetanilid mit Salpeterschwefelsäure bei —5° (HOLLEMAN, *R.* **39**, 444). — Wurde nicht isoliert.

6-Chlor-2.5-dinitro-anilin $C_6H_4O_4N_3Cl$, Formel II. *B.* s. bei 4-Chlor-2.5-dinitro-anilin. — Wurde nicht isoliert.

I. NH_2, $\cdot NO_2$, $O_2N\cdot$, Cl II. NH_2, Cl·, $\cdot NO_2$, $O_2N\cdot$ III. NH_2, $O_2N\cdot$, $\cdot NO_2$, ·Cl IV. NH_2, $O_2N\cdot$, $\cdot NO_2$, Cl

3-Chlor-2.6-dinitro-anilin $C_6H_4O_4N_3Cl$, Formel III. *B.* Beim Behandeln von 4-Chlor-1.2.3-trinitro-benzol mit alkoh. Ammoniak (HOLLEMAN, *Versl. Akad. Amsterdam* **31**, 295; *C.* **1923** III, 746; VAN DE VLIET, *R.* **43**, 613). — F: 112° (H.; VAN DE V.).

4-Chlor-2.6-dinitro-anilin $C_6H_4O_4N_3Cl$, Formel IV (H 760; E I 367). *B.* Zur Bildung bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf 2.5-Dichlor-1.3-dinitro-benzol (vgl. H 760) vgl. MACLEOD, PFUND, KILPATRICK, *Am. Soc.* **44**, 2267. Entsteht aus 2.5-Dichlor-1.3-dinitro-benzol auch beim Erhitzen mit Ammoniumacetat auf 125—130° unter Durchleiten von Ammoniak (Soc. Chim. de la Grande Paroisse, D.R.P. 376796; *C.* **1923** IV, 537; *Frdl.* **14**, 403) oder beim Erhitzen mit Harnstoff auf 140—150° (BENTLEY, BLYTHE & COMP., D.R.P. 480343; *C.* **1930** I, 738; *Frdl.* **16**, 456). Durch Verseifung von 4-Chlor-2.6-dinitro-acetanilid (vgl. E I 367) mit konz. Schwefelsäure bei 105° (KNIPHORST, *R.* **44**, 705). Durch Kochen von N-Nitro-N-äthyl-N'-[4-chlor-2.6-dinitro-phenyl]-harnstoff mit Wasser (K., *R.* **44**, 704). — F: 145° (korr.) (K.), 147° (HOLLEMAN, DEN HOLLANDER, VAN HAEFTEN, *R.* **40**, 324).

4-Chlor-2.6-dinitro-carbanilsäure-methylester $C_8H_6O_6N_3Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von N-Nitro-N-äthyl-N'-[4-chlor-2.6-dinitro-phenyl]-harnstoff mit Methanol (KNIPHORST, *R.* **44**, 706). — Hellgelbe Nadeln (aus Methanol). F: 153° (korr.).

4-Chlor-2.6-dinitro-carbanilsäure-äthylester $C_9H_8O_6N_3Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von N-Nitro-N-äthyl-N'-[4-chlor-2.6-dinitro-phenyl]-harnstoff mit Alkohol (KNIPHORST, *R.* **44**, 706). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 168° (korr.). Sehr schwer löslich in heißem Wasser und Petroläther, schwer in kaltem Alkohol und warmem Äther, leicht in Benzol und Chloroform, sehr leicht in Aceton.

4-Chlor-2.6-dinitro-phenylharnstoff $C_7H_5O_5N_4Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von N-Äthyl-N'-[4-chlor-2.6-dinitro-phenyl]-harnstoff mit alkoh. Ammoniak (KNIPHORST, *R.* **44**, 705). — Krystalle (aus Alkohol). Beginnt bei 208° sich zu zersetzen, schmilzt bei 214° (korr.; Zers.). Leicht löslich in heißem Aceton, ziemlich schwer in heißem Methanol und Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol, Petroläther und Chloroform.

N-Phenyl-N'-[4-chlor-2.6-dinitro-phenyl]-harnstoff $C_{13}H_9O_5N_4Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Umsetzung von N-Nitro-N-äthyl-N'-[4-chlor-2.6-dinitro-phenyl]-harnstoff mit Anilin in Alkohol (KNIPHORST, *R.* **44**, 722). — F: 197—201° (korr.; Zers.). Leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in Essigester, schwer in Alkohol, Benzol, Chloroform und Äther, unlöslich in siedendem Wasser.

N-Nitro-N-äthyl-N'-[4-chlor-2.6-dinitro-phenyl]-harnstoff $C_9H_8O_7N_5Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot NH\cdot CO\cdot N(NO_2)\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von N-Äthyl-N'-[4-chlor-phenyl]-harnstoff mit absol. Salpetersäure, anfangs bei —15°, dann bei Raumtemperatur (KNIPHORST, *R.* **44**, 704). — Wird durch Fällen der Aceton-Lösung mit Petroläther gereinigt. Zersetzt sich bei ca. 60°. Löslich in kaltem Aceton, unlöslich in Petroläther. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung von 4-Chlor-2.6-dinitro-anilin. Beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak entsteht bei Raumtemperatur 4-Chlor-2.6-dinitro-phenylharnstoff, bei 100° außerdem 4-Chlor-2.6-dinitro-anilin. Gibt beim Kochen mit Alkohol 4-Chlor-2.6-dinitro-carbanilsäure-äthylester. Liefert bei der Umsetzung mit Anilin in Alkohol N-Phenyl-N'-[4-chlor-2.6-dinitro-phenyl]-harnstoff (K., *R.* **44**, 722).

4-Chlor-3.5-dinitro-anilin $C_6H_4O_4N_3Cl$, Formel V. *B.* Durch Erwärmen von 4-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure-azid mit einer Mischung aus 8 Raumteilen konz. Schwefelsäure und 1 Tl. Wasser (LINDEMANN, WESSEL, *B.* 58, 1225, 1226). Durch Verseifung von 4-Chlor-3.5-dinitro-acetanilid mit Schwefelsäure + Essigsäure auf dem Wasserbad (L., W.). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol), Prismen (aus Benzol). F: 187—188°. Leicht löslich in Methanol und Alkohol, löslich in Benzol und Eisessig, schwer löslich in Benzin und Wasser.

4-Chlor-3.5-dinitro-acetanilid $C_8H_6O_5N_3Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 4-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure-azid mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure auf ca. 80° (LINDEMANN, WESSEL, *B.* 58, 1226). Aus 4-Chlor-3.5-dinitro-anilin und Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (L., W.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 228° (Zers.). Leicht löslich in Eisessig, schwer in Benzin und Benzol. — Reagiert im Gegensatz zu 4-Chlor-3.5-dinitro-anilin mit Anilin bei ca. 100° unter Bildung von 2.6-Dinitro-4-acetamino-diphenylamin.

N.N'-Bis-[4-chlor-3.5-dinitro-phenyl]-harnstoff $C_{13}H_6O_9N_6Cl_2 = (O_2N)_2C_6H_2Cl \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2Cl(NO_2)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure-azid mit Eisessig, Nitrobenzol oder Toluol (LINDEMANN, WESSEL, *B.* 58, 1222, 1225). — Gelbe Nadeln (aus Aceton oder Nitrobenzol). F: 295° (Zers.). Löslich in heißem Nitrobenzol, Methanol, Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer löslich in Wasser, Benzin und Benzol.

3.5-Dichlor-2.4-dinitro-acetanilid $C_8H_5O_5N_3Cl_2$, Formel VI. *B.* Durch Nitrieren von 3.5-Dichlor-acetanilid mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte (KOHN, PFEIFER, *M.* 48, 240). — Gelbliche Krystalle (aus Ligroin). F: 124—125°. — Liefert mit überschüssigem Anilin auf dem Wasserbad 2.4-Dinitro-1.3-dianilino-5-acetamino-benzol.

V. (NH_2; O_2N, NO_2; Cl) VI. ($NH \cdot CO \cdot CH_3$; NO_2; Cl, Cl; NO_2) VII. (NH_2; Cl, NO_2; Cl; NO_2) VIII. (NH_2; Cl; Cl, NO_2; NO_2)

5.6-Dichlor-2.4-dinitro-anilin $C_6H_3O_4N_3Cl_2$, Formel VII. *B.* Beim Erhitzen von 4.5.6-Trichlor-1.3-dinitro-benzol mit 1 Mol alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (HÜFFER, *R.* 40, 459, 462). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 197—198°.

2.5-Dichlor-3.4-dinitro-anilin $C_6H_3O_4N_3Cl_2$, Formel VIII. *B.* Durch Verseifen von 2.5-Dichlor-3.4-dinitro-acetanilid mit konz. Schwefelsäure bei 95° (HÜFFER, *R.* 40, 454). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 195° (Zers.).

2.5-Dichlor-3.4-dinitro-acetanilid $C_8H_5O_5N_3Cl_2 = (O_2N)_2C_6HCl_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von absol. Salpetersäure auf 2.5-Dichlor-3-nitro-acetanilid unterhalb 0° (HÜFFER, *R.* 40, 454). — Braune Krystalle (aus Essigsäure). F: 170—171°.

5-Brom-2.4-dinitro-anilin $C_6H_4O_4N_3Br$, Formel IX auf S. 418 (H 761). Zur Bildung aus 4.6-Dibrom-1.3-dinitro-benzol und alkoh. Ammoniak (H 761) vgl. HODGSON, *J. Soc. Dyers Col.* 42, 367; *C.* 1927 I, 1431. — F: 178° (H.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform (GIUA, *G.* 51 I, 311). Die alkoh. Lösung gibt mit Alkalien eine rote Färbung (G.). — Gibt beim Diazotieren mit Natriumnitrit und konz. Schwefelsäure, Vermischen der Lösung mit Eis und Umsetzen mit Natriumchlorid und Kupfersulfat 6-Chlor-4-brom-1.3-dinitro-benzol; beim Diazotieren in salzsaurer Lösung und nachfolgenden Umsetzen mit Kupfer(I)-chlorid oder Kupferpulver werden eine oder beide Nitrogruppen durch Chlor ersetzt (GIUA, *G.* 51 I, 310).

N-Methyl-5-brom-2.4-dinitro-anilin, 5-Brom-2.4-dinitro-methylanilin $C_7H_6O_4N_3Br = (O_2N)_2C_6H_2Br \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen 5-Brom-1.2.4-trinitro-benzol und Benzaldehyd-methylimid in siedendem Alkohol (GIUA, *G.* 53, 55). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 149—150°. Löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Petroläther.

N-Äthyl-5-brom-2.4-dinitro-anilin, 5-Brom-2.4-dinitro-äthylanilin $C_8H_8O_4N_3Br = (O_2N)_2C_6H_2Br \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Äthylamin auf 5-Brom-1.2.4-trinitro-benzol in Alkohol bei 0° (GIUA, ANGELETTI, *G.* 52 I, 317). — Orangegelbe Prismen (aus Alkohol). F: 105° bis 106°. Löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Essigsäure, sehr schwer löslich in Petroläther. Die alkoh. Lösung färbt sich mit Alkalien rot.

N-Phenyl-5-brom-2.4-dinitro-anilin, 5-Brom-2.4-dinitro-diphenylamin $C_{12}H_8O_4N_3Br = (O_2N)_2C_6H_2Br \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 761). *B.* Aus 5-Brom-1.2.4-trinitro-benzol und Anilin in Alkohol (GIUA, ANGELETTI, *G.* 52 I, 318). — Granatrote Prismen (aus Alkohol + Benzol). F: 156°. Löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Eisessig, schwer löslich in Petroläther. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. Die alkoh. Lösung gibt mit Alkalien eine rote Färbung.

6-Brom-2.4-dinitro-anilin $C_6H_4O_4N_3Br$, Formel X (H 761; E I 367). *B.* Zur Bildung bei der Bromierung von 2.4-Dinitro-anilin (vgl. H 761) vgl. Elion, *R.* **42**, 171. Beim Leiten von Ammoniak in eine siedende alkoholische Lösung von 4-Chlor-5-brom-1.3-dinitro-benzol (Sané, Joshi, *Soc.* **125**, 2482). Durch Erhitzen von N-[6-Brom-2.4-dinitro-phenyl]-hydroxylamin mit verd. Ammoniak (Borsche, Feske, *B.* **59**, 684). — F: 153° (E.; S., J.; B., F.).

IX. (NH_2; NO_2; Br; NO_2) X. (NH_2; Br; NO_2; NO_2) XI. ($N(CH_3)_2$; NO_2; O_2N; Br) XII. (NH_2; O_2N; NO_2; Br)

N.N-Dimethyl-6-brom-2.4-dinitro-anilin, 6-Brom-2.4-dinitro-dimethylanilin $C_8H_8O_4N_3Br = (O_2N)_2C_6H_2Br\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-5-brom-1.3-dinitro-benzol mit Dimethylanilin in Alkohol (Sané, Joshi, *Soc.* **125**, 2483). — Orangerote Krystalle (aus Alkohol). F: 96°.

N-Phenyl-6-brom-2.4-dinitro-anilin, 6-Brom-2.4-dinitro-diphenylamin $C_{12}H_8O_4N_3Br = (O_2N)_2C_6H_2Br\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-5-brom-1.3-dinitro-benzol mit Anilin und Natriumacetat in Alkohol (Sané, Joshi, *Soc.* **125**, 2483). — Orangegelbe Krystalle (aus Benzol). F: 150°.

N.N-Dimethyl-4-brom-2.5-dinitro-anilin, 4-Brom-2.5-dinitro-dimethylanilin $C_8H_8O_4N_3Br$, Formel XI. *B.* Neben 4-Brom-3-nitro-dimethylanilin bei der Einw. von 66%iger Salpetersäure und konz. Schwefelsäure auf 4-Brom-dimethylanilin bei 40° (Clemo, Smith, *Soc.* **1928**, 2422). Durch Bromieren von 2.5-Dinitro-dimethylanilin (Forster, Coulson, *Soc.* **121**, 1995). — Rote Tafeln (aus Alkohol), rote Krystalle (aus Bromwasserstoff enthaltendem Alkohol oder verd. Salpetersäure). F: 107° (Cl., S.), 108° (F., C.), 109° (M., R.). Wird nach Forster, Coulson (*Soc.* **121**, 1995, 1997) beim Umkrystallisieren aus Alkohol, verd. Schwefelsäure oder verd. Essigsäure in einer hellgelben Form vom Schmelzpunkt 174° erhalten. — Liefert beim Nitrieren Methyl-[4-brom-2.3.6-trinitro-phenyl]-nitramin (F., C.).

4-Brom-2.6-dinitro-anilin $C_6H_4O_4N_3Br$, Formel XII (H 761; E I 367). *B.* Neben anderen Produkten beim Nitrieren von 4-Brom-acetanilid mit Salpeterschwefelsäure und Verseifen des Reaktionsprodukts mit siedender wäßrig-alkoholischer Salzsäure (Griffith, *Soc.* **125**, 941). Beim Kochen von N-Nitro-N-äthyl-N'-[4-brom-2.6-dinitro-phenyl]-harnstoff mit Wasser (Kniphorst, *R.* **44**, 707). — F: 163—163,5° (korr.) (K.), 162° (G.).

N-Methyl-4-brom-2.6-dinitro-anilin, 4-Brom-2.6-dinitro-methylanilin $C_7H_6O_4N_3Br = (O_2N)_2C_6H_2Br\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[4-brom-2.6-dinitro-phenyl]-nitrosamin durch Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure (Clemo, Smith, *Soc.* **1928**, 2421) oder durch Erwärmen mit Harnstoff in 62%iger Schwefelsäure, zuletzt auf 100° (Macmillan, Reade, *Soc.* **1929**, 2867). — Orangefarbene Nadeln, gelbe Krystalle (aus Alkohol oder Ligroin). F: 106° (M., R.), 104—105° (C., S.). Löslich in Chloroform, Aceton und Eisessig in der Kälte, in Tetrachlorkohlenstoff, Alkohol und Ligroin in der Wärme; löslich in warmen verdünnten Mineralsäuren.

N.N-Dimethyl-4-brom-2.6-dinitro-anilin, 4-Brom-2.6-dinitro-dimethylanilin $C_8H_8O_4N_3Br = (O_2N)_2C_6H_2Br\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von 52%iger Salpetersäure auf 4-Brom-2-nitro-dimethylanilin, erst bei 10°, dann bei 35° (Clemo, Smith, *Soc.* **1928**, 2421). — Orangefarbene Tafeln (aus Alkohol). F: 118°.

4-Brom-2.6-dinitro-carbanilsäure-methylester $C_8H_6O_6N_3Br = (O_2N)_2C_6H_2Br\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von N-Nitro-N-äthyl-N'-[4-brom-2.6-dinitro-phenyl]-harnstoff mit Methanol (Kniphorst, *R.* **44**, 708). — Hellgelb. F: 189° (korr.).

4-Brom-2.6-dinitro-carbanilsäure-äthylester $C_9H_8O_6N_3Br = (O_2N)_2C_6H_2Br\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Kniphorst, *R.* **44**, 708). — F: 175,5—176,5° (korr.). Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, leicht in heißem Alkohol, schwer in siedendem Petroläther, fast unlöslich in Wasser.

4-Brom-2.6-dinitro-phenylharnstoff $C_7H_5O_5N_4Br = (O_2N)_2C_6H_2Br\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von kaltem alkoholischem Ammoniak auf N-Nitro-N-äthyl-N'-[4-brom-2.6-dinitro-phenyl]-harnstoff (Kniphorst, *R.* **44**, 707). — Krystalle (aus Aceton). F: 230—231° (korr.; Zers.). Unlöslich in heißem Benzol, Äther, Chloroform und Petroläther, schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in siedendem Aceton. — Geht beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 100° in 4-Brom-2.6-dinitro-anilin über.

N-Nitro-N-äthyl-N'-[4-brom-2.6-dinitro-phenyl]-harnstoff $C_9H_8O_7N_5Br = (O_2N)_2C_6H_2Br\cdot NH\cdot CO\cdot N(NO_2)\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von N-Äthyl-N'-[4-brom-phenyl]-harnstoff mit absol. Salpetersäure, erst bei —15°, dann bei Raumtemperatur (Kniphorst, *R.* **44**, 706). — Das Rohprodukt zersetzt sich bei 100—105° unter Gasentwicklung. Sehr leicht löslich in kaltem Chloroform und Aceton, schwer oder unlöslich in Petroläther, Benzol und Äther. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Äthylnitramin, 4-Brom-2.6-dinitro-anilin

und Kohlendioxyd. Gibt mit alkoh. Ammoniak in der Kälte 4-Brom-2.6-dinitro-phenylharnstoff. Beim Kochen mit Methanol oder Alkohol entstehen die entsprechenden 4-Brom-2.6-dinitro-carbanilsäureester (S. 418).

Methyl-[4-brom-2.6-dinitro-phenyl]-nitrosamin $C_7H_5O_5N_4Br = (O_2N)_2C_6H_2Br \cdot N(NO) \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 4-Brom-dimethylanilin mit Salpeterschwefelsäure unterhalb 40° (CLEMO, SMITH, *Soc.* **1928**, 2421) oder von 4-Brom-2-nitro-dimethylanilin mit 52%iger Salpetersäure bei 10—35° (CL., S.). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 124° (CL., S.). — Gibt beim Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure (CL., S.) oder beim Erwärmen mit Harnstoff in 62%iger Schwefelsäure (MACMILLAN, READE, *Soc.* **1929**, 2867) 4-Brom-2.6-dinitro-methylanilin. Liefert mit rauchender Salpetersäure bei kurzem Erhitzen auf dem Wasserbad Methyl-[4-brom-2.6-dinitro-phenyl]-nitramin, bei längerem Kochen Methyl-pikryl-nitramin (CL., S.).

Methyl-[4-brom-2.6-dinitro-phenyl]-nitramin $C_7H_5O_6N_4Br = (O_2N)_2C_6H_2Br \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$ (H 762). *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 113—114° (CLEMO, SMITH, *Soc.* **1928**, 2421).

N.N-Dimethyl-6-brom-3.4-dinitro-anilin, 6-Brom-3.4-dinitro-dimethylanilin $C_8H_8O_4N_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Bromieren von 3.4-Dinitro-dimethylanilin (FORSTER, COULSON, *Soc.* **121**, 1995, 1997). — Rote Krystalle (aus Alkohol); F: 119°. Gelbe Krystalle (aus Eisessig); F: 131°. — Liefert beim Nitrieren Methyl-[6-brom-2.3.4-trinitro-phenyl]-nitramin.

$N(CH_3)_2$; Br; NO_2; NO_2

[OTT]

2.3.4-Trinitro-anilin $C_6H_4O_6N_4$, Formel I auf S. 420. *B.* Bei langdauernder Oxydation von 2.3.4-Tri-nitro-dimethylanilin mit Chromsäure in Eisessig (VAN ROMBURGH, WENSINK, *Versl. Akad. Amsterdam* **23** [1914], 968; *Pr. Akad. Amsterdam* **17** [1915], 1036). — F: 190°. — Beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak entsteht 2.4-Dinitro-phenylendiamin-(1.3).

N-Methyl-2.3.4-trinitro-anilin, 2.3.4-Trinitro-methylanilin $C_7H_6O_6N_4 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation von 2.3.4-Trinitro-dimethylanilin mit ca. 80%iger Salpetersäure (FORSTER, COULSON, *Soc.* **121**, 1994; vgl. SWANN, *Soc.* **117**, 2) oder mit Chromsäure in Eisessig (VAN ROMBURGH, WENSINK, *Versl. Akad. Amsterdam* **23** [1914], 967; *Pr. Akad. Amsterdam* **17** [1915], 1036). — F: 147° (VAN R., W.). — Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure von nicht näher angegebener Konzentration Methyl-[2.3.4-trinitro-phenyl]-nitramin(?) (F., C., *Soc.* **121**, 1992). Gibt bei der Einw. von Methylamin in Alkohol bei 125° $N^1.N^3$-Dimethyl-2.4-dinitro-phenylendiamin-(1.3) (VAN R., W.).

N.N-Dimethyl-2.3.4-trinitro-anilin, 2.3.4-Trinitro-dimethylanilin $C_8H_8O_6N_4 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N(CH_3)_2$ (H 763). Diese Konstitution kommt der von FORSTER, COULSON (*Soc.* **121**, 1988, 1993) als 2.3.6-Trinitro-dimethylanilin beschriebenen Verbindung zu (VAN ROMBURGH, *Versl. Akad. Amsterdam* **33** [1924], 331 Anm. 2; *C.* **1924** II, 626). — *B.* Neben 2.4.5-Trinitro-dimethylanilin beim Erwärmen von 3-Nitro-dimethylanilin mit 70%iger Salpetersäure auf 40° (F., C., *Soc.* **121**, 1988, 1993; VAN R.). In geringer Menge neben 2.4.5-Trinitro-dimethylanilin beim Behandeln von 3.4-Dinitro-dimethylanilin mit Salpetersäure (D: 1,37 bis 1,40) (SMIT, *Versl. Akad. Amsterdam* **28**, 157; *C.* **1920** I, 752) oder mit 70%iger Salpetersäure bei 40° (F., C., *Soc.* **121**, 1992). Durch Einw. nitroser Gase auf N.N-Dimethyl-anilin-sulfonsäure-(4) in wenig Wasser (DATTA, VARMA, *J. indian chem. Soc.* **4**, 323; *C.* **1928** I, 491). — Bräunlichgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 154° (VAN ROMBURGH, WENSINK, *Versl. Akad. Amsterdam* **23** [1914], 967; *Pr. Akad. Amsterdam* **17** [1915], 1034). — Liefert bei der Oxydation mit ca. 80%iger Salpetersäure (F., C., *Soc.* **121**, 1994; vgl. SWANN, *Soc.* **117**, 2) oder mit Chromsäure in Eisessig (VAN R., W., *Versl. Akad. Amsterdam* **23**, 967) 2.3.4-Trinitro-methylanilin; bei fortgesetzter Oxydation mit Chromsäure erhält man 2.3.4-Trinitro-anilin (VAN R., W., *Versl. Akad. Amsterdam* **23**, 968; *Pr. Akad. Amsterdam* **17**, 1036). Bei der Einw. von salpetriger Säure entstehen gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 96—97° (SM.). Behandeln mit Natronlauge führt zu 2.6-Dinitro-3-dimethylamino-phenol (Syst. Nr. 1840) (F., C., *Soc.* **121**, 1996; VAN R.). Gibt mit alkoh. Ammoniak bei Raumtemperatur $N^1.N^1$-Dimethyl-2.4-dinitro-phenylendiamin-(1.3) (VAN R., W., *Versl. Akad. Amsterdam* **23**, 966; *Pr. Akad. Amsterdam* **17**, 1035; F., C., *Soc.* **121**, 1995, 1996; vgl. VAN R.), bei 125° im Rohr 2.4-Dinitro-phenylendiamin-(1.3) (VAN R., WENSINK, *Versl. Akad. Amsterdam* **23**, 966). Mit Methylamin in Alkohol bildet sich bei Raumtemperatur $N^1.N^1.N^3$-Trimethyl-2.4-dinitro-phenylendiamin-(1.3) (VAN R., W., *Versl. Akad. Amsterdam* **23**, 967; *Chem. Abstr.* **9** [1915], 1175).

N.N-Diäthyl-2.3.4-trinitro-anilin, 2.3.4-Trinitro-diäthylanilin $C_{10}H_{12}O_6N_4 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* In geringer Menge neben 2.4.5-Trinitro-diäthylanilin beim Behandeln von 3.4-Dinitro-diäthylanilin mit Salpetersäure (D: 1,36) bei gewöhnlicher Temperatur (VAN ROMBURGH, *Versl. Akad. Amsterdam* **33** [1924], 330; *C.* **1924** II, 626). — Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 132—133°. Thermische Analyse des Systems mit 2.4.5-Trinitro-diäthylanilin (Eutektikum bei

117° und ca. 30% 2.3.4-Trinitro-diäthylanilin): VAN R. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 125° 2.4-Dinitro-phenylendiamin-(1.3); mit Methylamin in Alkohol erhält man bei 100° N[1].N[3]-Dimethyl-2.4-dinitro-phenylendiamin-(1.3).

N-Methyl-N.2.3.4-tetranitro-anilin, Methyl-[2.3.4-trinitro-phenyl]-nitramin $C_7H_5O_8N_5$ = $(O_2N)_3C_6H_2\cdot N(NO_2)\cdot CH_3$(?). *B.* Beim Nitrieren von 2.3.4-Trinitro-methylanilin mit Salpetersäure von nicht näher angegebener Konzentration (FORSTER, COULSON, *Soc.* **121**, 1992). — F: 122,5°.

I. NH_2; $\cdot NO_2$; $\cdot NO_2$; NO_2 II. $N(CH_3)_2$; $O_2N\cdot$; $\cdot NO_2$; $\cdot NO_2$ III. $NH\cdot CH_3$; $\cdot NO_2$; $O_2N\cdot$; NO_2

N.N-Dimethyl-2.3.6-trinitro-anilin, 2.3.6-Trinitro-dimethylanilin $C_8H_8O_6N_4$, Formel II. Die von FORSTER, COULSON (*Soc.* **121**, 1988, 1993) unter dieser Konstitution beschriebene Verbindung ist (nicht rein erhaltenes) 2.3.4-Trinitro-dimethylanilin gewesen (VAN ROMBURGH, *Versl. Akad. Amsterdam* **33** [1924], 331 Anm. 2; *C.* **1924** II, 626).

N-Methyl-2.4.5-trinitro-anilin, 2.4.5-Trinitro-methylanilin $C_7H_6O_6N_4$, Formel III. *B.* Durch Behandeln von 2.5- oder 3.4-Dinitro-dimethylanilin mit ca. 80%iger Salpetersäure, zuletzt unter Kühlung (SWANN, *Soc.* **117**, 3). — Hellgelbe Krystalle (aus Aceton). F: 199° (S.), 201° (FORSTER, COULSON, *Soc.* **121**, 1997). Über eine aus Salpetersäure krystallisierende, bei 132° schmelzende Modifikation vgl. F., C. — Die Einw. von ca. 90—95%iger Salpetersäure (D: 1,49 bis 1,5) führt je nach den Bedingungen zu Methyl-[2.4.5-trinitro-phenyl]-nitramin (F., C., *Soc.* **121**, 1992, 1994) oder Methyl-[2.4.5.6-tetranitro-phenyl]-nitramin (S., *Soc.* **117**, 4; vgl. F., C., *Soc.* **121**, 1993). Beim Behandeln mit der berechneten Menge konz. Kalilauge in siedendem Methanol entsteht 4.6-Dinitro-3-methylamino-anisol (S., *Soc.* **117**, 4).

N.N-Dimethyl-2.4.5-trinitro-anilin, 2.4.5-Trinitro-dimethylanilin $C_8H_8O_6N_4$ = $(O_2N)_3C_6H_2\cdot N(CH_3)_2$ (H 763; E I 367). *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von 3-Nitro-dimethylanilin mit 65%iger Salpetersäure (D: ca. 1,4) (SMIT, *Versl. Akad. Amsterdam* **28**, 157; *C.* **1920** I, 752) oder mit 70%iger Salpetersäure bei 40° (FORSTER, COULSON, *Soc.* **121**, 1988, 1993; VAN ROMBURGH, *Versl. Akad. Amsterdam* **33**, 331 Anm. 2; *C.* **1924** II, 626). Als Hauptprodukt aus 2.5-Dinitro-dimethylanilin beim Lösen in 58%iger Salpetersäure (D: 1,36) (VAN R., *R.* **8** [1889], 274; vgl. SM., *Versl. Akad. Amsterdam* **28**, 156) oder beim Erwärmen mit 70%iger Salpetersäure auf 30° (SWANN, *Soc.* **117**, 2). Bildet sich aus 3.4-Dinitro-dimethylanilin (H 763) quantitativ bei Einw. von 70%iger Salpetersäure bei 60—70° (F., C., *Soc.* **121**, 1992; vgl. a. SM.; SW.). — Orangerote Krystalle (aus Aceton), hellgelbe Krystalle (aus verd. Schwefelsäure). F: 198° (F., C., *Soc.* **121**, 1997). — Liefert beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak N[1].N[1]-Dimethyl-4.6-dinitro-phenylendiamin-(1.3) (VAN ROMBURGH, *Pr. Akad. Amsterdam* **17** [1915], 1034; F., C., *Soc.* **121**, 1995; vgl. a. VAN R., WENSINK, *Versl. Akad. Amsterdam* **23** [1914], 966; *Chem. Abstr.* **9** [1915], 1175). Kochen mit Acetanhydrid und Zinkchlorid ergibt 1-Methyl-5.6-dinitro-benzimidazolon (VAN R., HUYSER, *Versl. Akad. Amsterdam* **35**, 669; *C.* **1926** II, 2064).

N.N-Diäthyl-2.4.5-trinitro-anilin, 2.4.5-Trinitro-diäthylanilin $C_{10}H_{12}O_6N_4$ = $(O_2N)_3C_6H_2\cdot N(C_2H_5)_2$ (E I 367). Zur Bildung als Hauptprodukt beim Nitrieren von 3.4-Dinitro-diäthylanilin mit Salpetersäure (D: 1,36) vgl. VAN ROMBURGH, *Versl. Akad. Amsterdam* **33**, 330; *C.* **1924** II, 626. — F: 158°. Thermische Analyse des Systems mit 2.3.4-Trinitro-diäthylanilin (Eutektikum bei 117° und ca. 70% 2.4.5-Trinitro-diäthylanilin): VAN R.

Methyl-[2.4.5-trinitro-phenyl]-nitrosamin $C_7H_5O_7N_5$ = $(O_2N)_3C_6H_2\cdot N(NO)\cdot CH_3$. *B.* Bei längerem Behandeln von 2.5-Dinitro-dimethylanilin mit salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure etwas oberhalb 20° (SMIT, *Versl. Akad. Amsterdam* **28**, 157; *C.* **1920** I, 752). Neben Methyl-[3.4-dinitro-phenyl]-nitrosamin beim Behandeln von 3.4-Dinitro-dimethylanilin mit salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure (D: 1,4) (S.). Durch Einw. von salpetriger Säure auf 2.4.5-Trinitro-dimethylanilin (S.). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 201°.

N-Methyl-N.2.4.5-tetranitro-anilin, Methyl-[2.4.5-trinitro-phenyl]-nitramin $C_7H_5O_8N_5$ = $(O_2N)_3C_6H_2\cdot N(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 2.4.5-Trinitro-methylanilin mit 90%iger Salpetersäure bei 0° oder 20° (FORSTER, COULSON, *Soc.* **121**, 1992, 1994). Neben Methyl-[2.3.4.6-tetranitro-phenyl]-nitramin aus 2.4.5-Trinitro-dimethylanilin und 90%iger Salpetersäure bei 20° (F., C., *Soc.* **121**, 1993). — Nadeln (aus Salpetersäure). F: 143,5°. — Liefert beim Behandeln mit Schwefelsäure 2.3.4.6-Tetranitro-methylanilin. Behandeln mit wäßr. Ammoniak führt zu N[1]-Methyl-N[1].4.6-trinitro-phenylendiamin-(1.3). Beim Kochen mit 1 Mol Kalilauge in Alkohol erhält man 4.6-Dinitro-3-methylnitramino-phenetol.

2.4.6 - Trinitro - anilin, Pikramid $C_6H_4O_6N_4$, s. nebenstehende Formel (H 763; E I 368). *B.* Beim Leiten von Ammoniak durch eine Lösung von Pikrylchlorid in siedendem Nitrobenzol (LE FÈVRE, MOIR, TURNER, *Soc.* **1927**, 2337). Beim Behandeln von 1.2.3.5-Tetranitrobenzol mit konz. Ammoniak bei Raumtemperatur (BORSCHE, *B.* **56**, 1943). Neben 2.4-Dinitro-anilin bei der Einw. eines Gemisches aus Nitrosylschwefelsäure und rauchender Salpetersäure (D: 1,502) auf 4-Nitro-anilin in Aceton (VARMA, KULKARNI, *Am. Soc.* **47**, 145). Als Hauptprodukt beim Erwärmen von Tetryl (S. 424) mit alkoh. Ammoniak (JAMES, JONES, LEWIS, *Soc.* **117**, 1275). Beim Erhitzen von N-[2.4.6-Trinitro-phenyl]-hydroxylamin mit Hydroxylaminhydrochlorid und alkoh. Salzsäure (BORSCHE, *B.* **56**, 1941). — *Darst.* Durch Zugabe einer gekühlten Lösung von 60 g Kaliumnitrat in 400 g konz. Schwefelsäure zu einer gekühlten Lösung von 40 g 4-Nitro-anilin in 400 g konz. Schwefelsäure, wobei die Temperatur auf 25—30° steigen kann (vgl. H 763) (CHATTAWAY, DOWDEN, *Soc.* **125**, 1196).

NH_2; $O_2N\cdot$ [Benzolring] $\cdot NO_2$; NO_2

F: 190—191° (BORSCHE, *B.* **56**, 1940). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 678,3 kcal/Mol (TOMIOKA, TAKAHASHI in *Landolt-Börnst.* E III, 2914). Löslichkeit in Benzol bei 74,5°, in Essigsäure bei 75°, in Aceton bei 50° und in 100%iger Schwefelsäure bei 20°: FLÜRSCHEIM, HOLMES, *Soc.* **1928**, 3043. Kryoskopisches Verhalten in flüssigem Ammoniak: ELLIOTT, *J. phys. Chem.* **28**, 633. Thermische Analyse des Systems mit Tetryl (Eutektikum bei 110,8° und 13,9 Gew.-% Pikramid): JEFREMOW, TICHOMIROWA, *Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.* **4**, 101, 102, 110; *C.* **1929** I, 745. — Empfindlichkeit gegen Schlag: ROBERTSON, *Soc.* **119**, 18. Stabilität (gemessen durch die Geschwindigkeit der Zersetzung im Vakuum bei 140°): R., *Soc.* **119**, 13. Pikramid setzt aus flüssigem Schwefelwasserstoff langsam Schwefel in Freiheit (BORGESON, WILKINSON, *Am. Soc.* **51**, 1455). Einw. von wäßr. Chlorkalk-Lösung in Eisessig unter Bildung eines Gemisches des entsprechenden Dichloramins und der entsprechenden Azoverbindung: ORTON, BAYLISS, *Soc.* **123**, 2791. — Verbindung mit Anthracen $C_6H_4O_6N_4+C_{14}H_{10}$ (H 764; E I 368). F: 165° (korr.) (BRASS, FERBER, *B.* **55**, 556).

N-Methyl-2.4.6-trinitro-anilin, 2.4.6-Trinitro-methylanilin $C_7H_6O_6N_4 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot CH_3$ (H 764; E I 368). *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von N-Methyl-N-phenylharnstoff mit Stickstofftetroxyd in Äther oder beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure (D: 1,51) in Eisessig oder Tetrachlorkohlenstoff (RYAN, SWEENEY, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* **17** [1922/24], 159, 161). Aus Tetryl (S. 424) bei mehrtägigem Aufbewahren in konz. Schwefelsäure (DAVIS, ALLEN, *Am. Soc.* **46**, 1064), bei Einw. von 94%iger Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilber (DESVERGNES, *Ann. Chim. anal. appl.* [2] 8, 354; *C.* **1927** I, 968), beim Erhitzen mit Phenol, Caprylalkohol, Butylalkohol oder weniger gut mit Anilin, Dimethylanilin, Glycerin, Paraffin oder Nitrobenzol (DA., A., *Am. Soc.* **46**, 1063; vgl. MERTENS, *B.* **19** [1886], 2126) sowie beim Erwärmen mit Methylamin in Alkohol (JAMES, JONES, LEWIN, *Soc.* **117**, 1275). — F: 114,8° (J., J., L.), 111,9° (Maquennescher Block) (DE.), 110,4—110,8° (GARNER, ABERNETHY, *Pr. roy. Soc.* [A] **99**, 219; *C.* **1921** III, 866). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 859,9 kcal/Mol (G., A., *Pr. roy. Soc.* [A] **99**, 232).

N-Äthyl-2.4.6-trinitro-anilin, 2.4.6-Trinitro-äthylanilin $C_8H_8O_6N_4 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot C_2H_5$ (H 764; E I 368). *B.* Beim Behandeln von Äthyl-pikryl-nitramin mit 94%iger Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur (DESVERGNES, *Ann. Chim. anal. appl.* [2] 8, 356; *C.* **1927** I, 968). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Aceton). F: 81,8° (Maquennescher Block) (D., *Ann. Chim. anal. appl.* [2] 8, 356), 81,4—81,6° (Maquennescher Block); Erstarrungspunkt: 81,2—81,3° (D., *Monit. scient.* [5] **16**, 203; *C.* **1926** II, 3043). Löslichkeit in 100 g Wasser zwischen 19° (0,010 g) und 100° (0,146 g) sowie in Essigester, Aceton, 96%igem Alkohol, wasserfreiem Alkohol, Methylalkohol, Benzol, Chloroform, Äther, Pyridin, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Toluol bei 24°: D., *Monit. scient.* [5] **16**, 203. — Färbt sich mit Kalilauge in Aceton rotorange, mit alkoh. Kalilauge lachsrot, mit wäßr. Ammoniak tiefgelb (D., *Rev. Chim. ind.* **37** [1928], 42).

N.N-Diäthyl-2.4.6-trinitro-anilin, 2.4.6-Trinitro-diäthylanilin $C_{10}H_{12}O_6N_4 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot N(C_2H_5)_2$ (H 764; E I 368). Rubinrote Krystalle (aus Aceton). F: 166,5—167° (Maquennescher Block) (DESVERGNES, *Monit. scient.* [5] **16**, 204; *C.* **1926** II, 3043). Löslichkeit in 100 g Wasser zwischen 20° und 100° (0,020 g) sowie in Essigester, Aceton, 96%igem Alkohol, absol. Alkohol, Methylalkohol, Benzol, Chloroform, Äther, Pyridin, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Toluol bei 20°: D.

N - Phenyl - 2.4.6 - trinitro - anilin, Pikrylanilin, 2.4.6-Trinitro-diphenylamin $C_{12}H_8O_6N_4 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot C_6H_5$ (H 765; E I 368). *B.* Bei der Einw. von Anilin auf 1.2.3.5-Tetranitrobenzol in Alkohol (BORSCHE, *B.* **56**, 1943), auf Pikrylazid in siedendem Äther (KORCZYNSKI, *Bl.* [4] **35**, 1194) oder auf Tetryl (S. 424) in warmem Benzol, Aceton oder Alkohol (JAMES, JONES, LEWIS, *Soc.* **117**, 1275). — *Darst.* aus Pikrylchlorid und Anilin in Alkohol in der Wärme (vgl. H 765): DAVIS, ASHDOWN, *Am. Soc.* **46**, 1054. — Orangerote Nadeln (aus Essigester), orangefarbene Krystalle (aus Benzol, Aceton oder Alkohol). F: 179,5—180° (korr.) (D., A.). — Liefert bei mehrwöchigem Aufbewahren mit Isoamylnitrit in Eisessig 2.4.6.2′.4′-Pentanitro-

diphenylamin und vielleicht 2.4.6.2'.4'.6'-Hexanitro-diphenylamin (RYAN, GLOVER, *Pr. irish Acad.* [B] **34** [1917/19], 105). — Farbreaktionen mit alkoh. Natronlauge, alkoh. Ammoniak, alkoh. Natriumcyanid-Lösung und konz. Schwefelsäure: D., A.

2'-Chlor-2.4.6-trinitro-diphenylamin $C_{12}H_7O_6N_4Cl = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$ (H 765). Orangefarbene Krystalle (aus Alkohol + Aceton). F: 160—161° (LINKE, *B.* **56**, 850). Schwer löslich in heißem Alkohol, löslich in Aceton.

2'-Brom-2.4.6-trinitro-diphenylamin $C_{12}H_7O_6N_4Br = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus Pikrylchlorid und 2-Brom-anilin in Alkohol (LINKE, *B.* **56**, 850). — Orangefarbene Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol + Aceton). F: 187—189°. Löslich in heißem Alkohol und in Aceton.

2'-Jod-2.4.6-trinitro-diphenylamin $C_{12}H_7O_6N_4I = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot C_6H_4I$. *B.* Aus Pikrylchlorid und 2-Jod-anilin in Alkohol (LINKE, *B.* **56**, 850). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol + Aceton). F: 206°. Schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in Aceton.

3'-Jod-2.4.6-trinitro-diphenylamin $C_{12}H_7O_6N_4I = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot C_6H_4I$. *B.* Aus Pikrylchlorid und 3-Jod-anilin in Alkohol (LINKE, *B.* **56**, 850). — Goldgelbe Tafeln (aus Alkohol + Aceton). F: 150—152°. Leicht löslich in heißem Alkohol und in Aceton.

4'-Jod-2.4.6-trinitro-diphenylamin $C_{12}H_7O_6N_4I = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot C_6H_4I$. *B.* Aus Pikrylchlorid und 4-Jod-anilin in Alkohol (LINKE, *B.* **56**, 850). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol + Aceton). F: 196°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol.

2.4.6.3'-Tetranitro-diphenylamin $C_{12}H_7O_8N_5 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (H 765; E I 369). Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 210° (korr.) (RYAN, GLOVER, *Pr. irish Acad.* [B] **34** [1917/19], 103).

2.4.6.4'-Tetranitro-diphenylamin $C_{12}H_7O_8N_5 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (H 765; E I 369). F: 222° (RYAN, GLOVER, *Pr. irish Acad.* [B] **34** [1917/19], 104), 220—220,6° (korr.) (DAVIS, ASHDOWN, *Am. Soc.* **46**, 1052). Schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, besser in Eisessig, löslich in Aceton (R., G.). — Gibt mit 5%iger Kalilauge Rotfärbung; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb (R., G.). Farbreaktionen mit alkoh. Natronlauge, alkoh. Ammoniak und alkoh. Natriumcyanid-Lösung: D., A.

2.4.6.2'.4'-Pentanitro-diphenylamin $C_{12}H_6O_{10}N_6 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$ (H 765; E I 369). *B.* Als Hauptprodukt bei mehrwöchigem Stehenlassen von 2.4.6-Trinitro-diphenylamin mit Isoamylnitrit in Eisessig (RYAN, GLOVER, *Pr. irish Acad.* [B] **34** [1917/19], 105).

2.4.6.2'(?).3'.4'-Hexanitro-diphenylamin $C_{12}H_5O_{12}N_7 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_3$ (H 765; E I 369). Schlag- und Stoßempfindlichkeit: VAN DUIN, VAN LENNEP, *R.* **39**, 174. Zersetzt sich bei 1-stdg. Erhitzen auf 95° (VAN D., VAN L., *R.* **39**, 166). Explosionstemperatur: VAN D., VAN L., *R.* **39**, 170.

2.4.6.2'.4'.6'-Hexanitro-diphenylamin, Dipikrylamin $C_{12}H_5O_{12}N_7 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_3$ (H 766; E I 369). *B.* Beim Erwärmen von Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-carbamidsäure-äthylester mit Salpeterschwefelsäure auf dem Wasserbad (RYAN, DONNELLAN, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* **17** [1922/24], 117). — *Darstellung* durch Nitrierung von 2.4-Dinitro-diphenylamin und 2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenylamin: MARSHALL, *J. ind. eng. Chem.* **12**, 337; UHTHOFF, *Quím. Ind.* **1**, 172; *C.* **1924** II, 2511. Darstellung durch Nitrierung von Diphenylamin und technische Gewinnung aus 2.4-Dinitro-diphenylamin: A. STETTBACHER, Die Schieß- und Sprengstoffe, 2. Aufl. [Leipzig 1933], S. 292, 293.

H 766, Z. 22 v. o. statt „[Leipzig 1915]" lies „, Heft VII [Leipzig 1917]".

F: 239,5—240,0° (Maquennescher Block) (DESVERGNES, *Monit. scient.* [5] **15**, 155; *C.* **1925** II, 2052). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1324,75 kcal/Mol (TOMIOKA, TAKAHASHI in *Landolt-Börnst.* E III, 2915). Löslichkeit in 100 g Wasser zwischen 17° (0,006 g) und 100° (0,034 g) sowie bei verschiedenen Temperaturen zwischen 17° und 50° in Essigester, Aceton, 96%igem Alkohol, absol. Alkohol, Methanol, Benzol, Chloroform, Äther, Pyridin, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Toluol: D. — Sprengtechnische Eigenschaften: VAN DUIN, VAN LENNEP, *R.* **39**, 165, 170, 174; M., *J. ind. eng. Chem.* **12**, 338. Zur Verwendung als Sprengstoff vgl. a. A. STETTBACHER, Die Schieß- und Sprengstoffe, 2. Aufl. [Leipzig 1933], S. 294. Verwendung zu Nachweis und Bestimmung von Kalium und anderen Elementen: F. J. WELCHER, Organic analytical reagents, Bd. 4 [New York 1948], S. 8—18. — Reinheitsprüfung: E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 164.

$NH_4C_{12}H_4O_{12}N_7$ (Aurantia) (H 766; E I 369). Bei gewöhnlicher Temperatur lösen Alkohol und Wasser je 2 Gew.-% (SPENGLER, *Pharm. Acta Helv.* **2**, 14). Bräunt sich bei Einw. von Sonnenlicht oder von ultraviolettem Licht (SEYEWETZ, MOUNIER, *Bl.* [4] **43**, 649). Diffusion in Gelatine-Lösung: GELLHORN, *Pflügers Arch. Physiol.* **221**, 230; *C.* **1929** I, 1470. Eindringen in Celloidin: GLASUNOW, *Z. wiss. Mikr.* **44**, 9; *C.* **1927** I, 3211; in pflanzliche und tierische Zellen: GE.; BENOIST, GOLBLIN, KOPACZEWSKI, *Protopl.* **5**, 481; *C.* **1929** I, 3016. Wirkung als photographischer Desensibilisator: LUMIÈRE, SEYEWETZ, *Bl.* [4] **29**, 576; RICHARD, *Bl. Soc.*

franç. Phot. [3] **13**, 329; *C.* **1927** I, 2264; MUDROVČIĆ, *Z. wiss. Phot.* **26**, 171; *C.* **1929** I, 22. — $Pb(C_{12}H_4O_{12}N_7)_2 + 8\,PbO$. Dunkelrotes Pulver. Verpufft bei 250°. Unlöslich in heißem Wasser (Akt.-Ges. Lignose, D.R.P. 407416; *C.* **1925** I, 2484; *Frdl.* **14**, 390). — $[Cr(NH_3)_6][C_{12}H_4O_{12}N_7]_3 + 2{,}5\,H_2O$. Scharlachrot, amorph (KING, *Soc.* **125**, 1333). — $[Cr(OH)(NH_3)_5][C_{12}H_4O_{12}N_7]_2 + H_2O$. Scharlachrot, amorph (K.). — $[CrCl(NH_3)_5][C_{12}H_4O_{12}N_7]_2$. Rot, amorph (K.). Gibt beim Erhitzen Ammoniak ab. — $[Co(NH_3)_6][C_{12}H_4O_{12}N_7]_3 + 2{,}5\,H_2O$. Scharlachrot, amorph. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 95° in geringem Maß (MORGAN, K., *Soc.* **121**, 1724, 1727). — $[Co(H_2O)(NH_3)_5][C_{12}H_4O_{12}N_7]_3 + H_2O$. Hellrotes amorphes Pulver, das sich beim Erhitzen auf 95° teilweise zersetzt (M., K.). Etwas löslich in Wasser. — $[CoCl(NH_3)_5][C_{12}H_4O_{12}N_7]_2$. Roter Niederschlag (M., K., *Soc.* **121**, 1726). — Salz des Diäthylthalliumhydroxyds $C_4H_{10}Tl \cdot C_{12}H_4O_{12}N_7$. Violett schimmernde karminrote Tafeln (aus Wasser). F: 224° (GODDARD, *Soc.* **123**, 1166). Unlöslich in Toluol, Petroläther und Chloroform, löslich in anderen organischen Lösungsmitteln.

2.4.6-Trinitro-acetanilid $C_8H_6O_7N_4 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 767). Krystalle (aus Alkohol). F: 235° (Zers.) (BORSCHE, *B.* **56**, 1940). — Gibt mit Chlor in Natronlauge unter Kühlung N-Chlor-2.4.6-trinitro-acetanilid (CHATTAWAY, DOWDEN, *Soc.* **125**, 1196).

Benzoesäure-[2.4.6-trinitro-anilid] $C_{13}H_8O_7N_4 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Pikramid und Benzoylchlorid in Pyridin (BORSCHE, *B.* **56**, 1940). — Hellgelbe Nadeln (aus Aceton + Alkohol). F: 213—214°. Leicht löslich in der Wärme in verd. Natronlauge mit orangeroter Farbe.

2.4.6-Trinitro-carbanilsäure-methylester $C_8H_6O_8N_4 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 767). *B.* Beim Aufbewahren von N-Nitro-N-äthyl-N'-[2.4.6-trinitro-phenyl]-harnstoff in Methanol (KNIPHORST, *R.* **44**, 701). Beim Kochen von N-Methyl-2.4.6-trinitro-carbanilsäure-methylester mit Salpetersäure (D: 1,5), schneller mit Salpeterschwefelsäure (VAN ROMBURGH, *R.* 48, 924). — F: 194—196° (K.).

2.4.6-Trinitro-carbanilsäure-äthylester, Pikrylurethan $C_9H_8O_8N_4 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 768; E I 370). *B.* Beim Behandeln von N-Äthyl-4-nitro-carbanilsäure-äthylester oder von 2.4-Dinitro-carbanilsäure-äthylester mit Salpeterschwefelsäure (RYAN, CONNOLLY, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* **17** [1922/24], 129, 130). Beim Behandeln von N-Nitro-N-methyl-N'-[2.4.6-trinitro-phenyl]-harnstoff oder von N-Nitro-N-äthyl-N'-[2.4.6-trinitro-phenyl]-harnstoff mit Alkohol (KNIPHORST, *R.* **44**, 701, 716). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 145° bis 146° (R., C.), 144,5° (K.).

2.4.6-Trinitro-phenylharnstoff, Pikrylharnstoff $C_7H_5O_7N_5 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Pikrylchlorid mit Cyanamid in wäßrig-alkoholischer Lösung und Kochen des Reaktionsprodukts mit Alkohol und konz. Salzsäure (GIUA, *G.* **55**, 665). Bei kurzer Einw. von alkoh. Ammoniak auf N-Nitro-N-äthyl-N'-[2.4.6-trinitro-phenyl]-harnstoff (KNIPHORST, *R.* **44**, 701). — Gelbliche Krystalle (aus Aceton + Petroläther), gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 201—203° (Zers.) (G.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, schwer in Chloroform und Petroläther (G.). Die alkoh. Lösung gibt mit Alkalien eine intensiv rote Färbung (G.).

N.N'-Dipikryl-harnstoff, 2.4.6.2'.4'.6'-Hexanitro-carbanilid $C_{13}H_6O_{13}N_8 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_3$ (H 768; E I 370). Zur Bildung aus 2.4.2'.4'-Tetranitro-carbanilid und Salpeterschwefelsäure vgl. LOH, DEHN, *Am. Soc.* 48, 2958. — Nadeln (aus Acetonitril). F: 209°.

N-Nitro-N-methyl-N'-[2.4.6-trinitro-phenyl]-harnstoff $C_8H_6O_9N_6 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot CO\cdot N(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von N-Methyl-N'-phenyl-harnstoff mit Salpeterschwefelsäure (KNIPHORST, *R.* **44**, 715). — Zersetzt sich bei ca. 110°. — Liefert beim Erhitzen mit Wasser 2.4.6-Trinitro-anilin; beim Erwärmen mit Alkohol erhält man 2.4.6-Trinitro-carbanilsäure-äthylester.

N-Nitro-N-äthyl-N'-[2.4.6-trinitro-phenyl]-harnstoff $C_9H_8O_9N_6 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot CO\cdot N(NO_2)\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von N-Äthyl-N'-phenyl-harnstoff mit Salpeterschwefelsäure (KNIPHORST, *R.* **44**, 700). — Zersetzt sich bei 100—105°. — Unbeständig. Liefert beim Kochen mit Wasser oder beim Behandeln mit 10%iger Natronlauge Pikramid. Mit alkoh. Ammoniak entsteht bei kurzer Einw. 2.4.6-Trinitro-phenylharnstoff, bei längerer Einw. Pikramid. Aufbewahren in Alkohol ergibt 2.4.6-Trinitro-carbanilsäure-äthylester.

N-Methyl-2.4.6-trinitro-carbanilsäure-methylester $C_9H_8O_8N_4 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot N(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 768; E I 371). *B.* Bei 48-stdg. Einw. von Salpeterschwefelsäure auf N-Methyl-carbanilsäure-methylester (VAN ROMBURGH, *R.* 48, 924). — Stabile Form. Blaßgelbe Krystalle (aus Alkohol); F: 118°. Metastabile Form. Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol), die am Licht orangefarben werden; F: 107°. Zuweilen werden bei 114° schmelzende Krystalle erhalten. — Beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,5), schneller mit Salpeterschwefelsäure, entsteht 2.4.6-Trinitro-carbanilsäure-methylester.

N-Methyl-2.4.6-trinitro-carbanilsäure-äthylester, Methylpikrylurethan $C_{10}H_{10}O_8N_4 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot N(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 768; E I 371). *B.* Bei 48-stdg. Einw. von Salpeterschwefelsäure auf N-Methyl-carbanilsäure-äthylester (VAN ROMBURGH, *R.* **48**, 925).

N.N'-Dimethyl-N-[2.4.6-trinitro-phenyl]-harnstoff, N.N'-Dimethyl-N-pikryl-harnstoff $C_9H_9O_7N_5 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus Dimethylcarbodiimid (E II 4, 578) und Pikrinsäure in Äther (LECHER, *A.* **445**, 54). — Gelbe Nadeln. Verflüchtigt sich im Capillarrohr von 150° ab und schmilzt bei ca. 169° unter Zersetzung.

N.N'-Dipropyl-N-[2.4.6-trinitro-phenyl]-harnstoff, N.N'-Dipropyl-N-pikryl-harnstoff $C_{13}H_{17}O_7N_5 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Dipropylcarbodiimid und Pikrinsäure in Äther (LECHER, *A.* **445**, 55). — Gelbe Nadeln. F: 176—177° (korr.). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol, ziemlich leicht in Essigester; die Lösung in Benzol ist schwach gelbgrün.

N-Chlor-2.4.6-trinitro-acetanilid $C_8H_5O_7N_4Cl = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei der Chlorierung von 2.4.6-Trinitro-acetanilid in Natronlauge unter Kühlung (CHATTAWAY, DOWDEN, *Soc.* **125**, 1196). — Blaßgelbe Tafeln (aus Chloroform). F: 127,5°. Leicht löslich in warmem Chloroform. — Unbeständig in Gegenwart von Feuchtigkeit. Geht beim Erhitzen mit Essigsäure in 2.4.6-Trinitro-acetanilid über.

N-Methyl-N.2.4.6-tetranitro-anilin, Methyl-pikryl-nitramin, Tetryl, „Nitramin" $C_7H_5O_8N_5 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$ (H 770; E I 371). Literatur: M. PATRY, Combustion et détonation des substances explosives [Paris 1933].

Bildung und Darstellung.

Als Hauptprodukt neben Methyl-[2.3.4.6-tetranitro-phenyl]-nitramin (S. 428) beim Behandeln von Methylanilin mit Salpeterschwefelsäure bei 50—55° (vgl. H 770) (NOLAN, CLAPHAM, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* **17** [1922/24], 220; vgl. KNOWLES, *J. ind. eng. Chem.* **12**, 247; *C.* **1920** IV, 725). Bei der Einw. von rauchender Salpetersäure in der Wärme auf Methylbutylanilin (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **117**, 136) oder N-Methyl-benzanilid (MEISENHEIMER, VON BUDKEWICZ, KANANOW, *A.* **423**, 83). Aus N-Methyl-N-phenyl-harnstoff bei mehrwöchigem Aufbewahren in Stickstoffdioxyd-Atmosphäre, beim Aufbewahren in rauchender Salpetersäure (D: 1,51) oder, neben 2.4.6-Trinitro-methylanilin, beim Erwärmen mit 4 Mol rauchender Salpetersäure in Tetrachlorkohlenstoff auf 60° (RYAN, SWEENEY, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* **17** [1922/24], 158, 162). In guter Ausbeute bei der Nitrierung von N-Nitroso-N-methyl-anilin oder 4-Nitroso-methylanilin mit Salpeterschwefelsäure bei 50—55° (N., CL., *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* **17**, 222, 223). Beim Kochen von Methyl-[4-brom-2.6-dinitro-phenyl]-nitrosamin mit rauchender Salpetersäure (CLEMO, SMITH, *Soc.* **1928**, 2422). Beim Erhitzen von 3.5-Dinitro-4-methylamino-benzoesäure mit Salpeterschwefelsäure auf 150° (MATTAAR, *R.* **41**, 30). — Technische Darstellung aus Dimethylanilin durch Nitrierung in 98%iger Schwefelsäure mit 85—87%iger Salpetersäure (vgl. E I 371): TANNER, *Chem. met. Eng.* **29**, 404; *C.* **1924** I, 2046; vgl. a. UHTHOFF, *Quím. Ind.* **1**, 173; *C.* **1924** II, 2511; A. STETTBACHER, Die Schieß- und Sprengstoffe, 2. Aufl. [Leipzig 1933], S. 288. Als Nebenprodukt auftretendes N-Methyl-N.2.3.4.6-pentanitro-anilin kann durch Behandlung mit Sodalösung entfernt werden (KNOWLES, *J. ind. eng. Chem.* **12**, 246; *C.* **1920** IV, 725). Zur Reinigung durch Umkrystallisieren aus organischen Lösungsmitteln vgl. FARMER, *Soc.* **117**, 1608.

Physikalische Eigenschaften.

Reines Tetryl ist nicht hygroskopisch (MARSH, *Chem. met. Eng.* **27**, 1261; *C.* **1923** II, 939). F: 129,4° (DESVERGNES, *Ann. Chim. anal. appl.* [2] 8, 353 Anm. 2; *C.* **1927** I, 968), 129,1° (FARMER, *Soc.* **117**, 1605), 128,7—129,1° (GARNER, ABERNETHY, *Pr. roy. Soc.* [A] **99**, 219; *C.* **1921** III, 866), 128—129° (FORSTER, COULSON, *Soc.* **121**, 1997). E: 128,7° (TAYLOR, RINKENBACH, *Ind. eng. Chem.* **15** [1923], 73; *Am. Soc.* **45**, 104; vgl. a. FA.). Wärmeleitfähigkeit: PRENTISS, *Z. Schieß-Sprengstoffw.* **20**, 72; *C.* **1925** II, 1117. Spezifische Wärme bei 24,3°: 0,2405 cal/g (P., *Z. Schieß-Sprengstoffw.* **20**, 71); zwischen 0° (0,213 cal/g) und 125° (0,235 cal/g): T., R., *Am. Soc.* **46**, 1509. Schmelzwärme: HINSHELWOOD, *Soc.* **119**, 723; RINKENBACH, HALL, *Am. Soc.* **46**, 2639. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 845,3 kcal/Mol (G., A., *Pr. roy. Soc.* [A] **99**, 232; *C.* **1921** III, 866), 836,8 kcal/Mol (TOMIOKA, TAKAHASHI in *Landolt-Börnst.* E III, 2914). Löslichkeit (g in 100 g Lösungsmittel) in Wasser zwischen 0,5° (0,0051) und 98,55° (0,1755), in Chloroform zwischen 0,4° (0,282) und 58,8° (2,53), in Tetrachlorkohlenstoff zwischen 0,5° (0,0073) und 73,25° (0,2773), in 95%igem Alkohol zwischen 0,5° (0,324) und 77,1° (5,80), in Äther zwischen 0,4° (0,1918) und 30,0° (0,4713), in Schwefelkohlenstoff zwischen 0,4° (0,0094) und 46,1° (0,1048): T., R., *Am. Soc.* **45**, 105; *Ind. eng. Chem.* **15**, 280. 100 g Glykoldiacetat lösen bei 20—25° ca. 14 g (T., R., *Am. Soc.* **48**, 1309). Kritische Lösungstemperatur in wasserfreiem Alkohol: 105° (CRISMER, TIMMERMANS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **29**, 35; *C.* **1920** IV, 695). Thermische Analyse von binären Systemen, die Eutektika aufweisen, s. in der Tabelle auf S. 425 und bei den additionellen Verbindungen (S. 426). Spezifische Wärme eines Gemisches mit 2 Mol 2.4.6-Trinitro-toluol zwischen 0° und 60° und eines äquimolekularen Gemisches mit Pikrinsäure zwischen 0° und 80°: T., R., *Am. Soc.* **46**, 1509. Das Umschlagsintervall als Indikator liegt bei 18° bei p_H 11—12,5, bei 100° bei p_H 9—11,5 (KOLTHOFF, *R.* **40**, 784).

Thermische Analyse binärer Systeme.

Komponente	Schmelzpunkt des Eutektikums °	Tetryl in Mol-%	Tetryl in Gew.-%	Komponente	Schmelzpunkt des Eutektikums °	Tetryl in Mol-%	Tetryl in Gew.-%
1.3-Dinitro-benzol [1])	65,5	33,5	—	2.4-Dinitro-phenol [1])	83,1	42,3	—
Pikrylchlorid [2]) . .	57,8	—	39,4	Pikrinsäure[1]) vgl.[4])[5])	ca. 76	ca. 57	—
4-Nitro-toluol [1]) . .	46,6	15,3	—	2.4.6-Trinitro-anisol [2])	22,8	—	29,5
2.4-Dinitro-toluol [1]).	59,1	20,5	—	2.4.6-Trinitro-m-kresol [6]) vgl.[1]) .	64,4	—	42,3
2.4.6-Trinitro-toluol[1]) vgl. [3]) [4]) .	ca. 58,8	ca. 36,6	—	Styphninsäure [1]) . .	ca. 83	ca. 74,5	—
2.4.6-Trinitro-m-xylol [2])	110,8	—	76,6	d-Campher [2]) . . .	102,9	—	73,3
Fluoren [2]) [*])	75,7	41,5	—	2-Nitro-anilin [1]) . .	49,7	26,8	—
Phenanthren [2]) [*]) . .	67,8	35,2	—	3-Nitro-anilin[1]) vgl.[7])	78,3	44,7	—
Reten [2]) [*])	56,7	25,6	—	4-Nitro-anilin[1]) vgl.[7])	87,2	59,4	—
2-Nitro-phenol [1]) . .	40,2	12,2	—	2.4-Dinitro-anilin [2]) .	98,8	—	80,7
4-Nitro-phenol [1]) . .	80,6	49,4	—	Pikramid [2])	110,8	—	84,1

[1]) JEFREMOW, TICHOMIROWA, *Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.* **3**, 269—302; *C.* **1927** I, 2628. — [2]) Je., Ti., *Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.* **4** I, 92—118; *C.* **1929** I, 745. — [3]) TAYLOR, RINKENBACH, *Ind. eng. Chem.* **15**, 73; *C.* **1923** II, 780. — [4]) R., HALL, *Am. Soc.* **46**, 2638. — [5]) TAY., R., *Ind. eng. Chem.* **15**, 1070; *C.* **1924** I, 719. — [6]) Je., Ti., Ж. **59**, 379, 381, 387; *C.* **1928** I, 188. — [7]) JAMES, JONES, LEWIS, *Soc.* **117**, 1279.

[*]) Inhomogen schmelzende Additionsverbindung 1:1.

Chemisches Verhalten.

Über sprengtechnische Eigenschaften vgl. KAST, *Z. ang. Ch.* **36** [1923], 75; A. STETTBACHER, Schieß- und Sprengstoffe, 2. Aufl. [Leipzig 1933], S. 290. Schlag- und Stoßempfindlichkeit (Sensibilität): VAN DUIN, VAN LENNEP, *R.* **39**, 174; VAN D., *R.* **39**, 687; ROBERTSON, *Soc.* **119**, 18; FLÜRSCHEIM, *J. Soc. chem. Ind.* **40** [1921], 102 T. Zur Zusammendrückbarkeit von Tetrylpulver vgl. WALKER, *Trans. Faraday Soc.* **19** [1923], 74, 81; *C.* **1924** I, 274. Tetryl läßt sich 185 Tage lang täglich je 8 Stdn. auf eine Temperatur von 95° erhitzen, ohne nitrose Gase zu entwickeln (VAN D., VAN L., *R.* **39**, 165). Geschwindigkeit der Zersetzung im Vakuum bei 120°: FARMER, *Soc.* **117**, 1603, 1608; R., *Soc.* **119**, 13. Über die Anfangsstufen bei der Zersetzung im Vakuum bei 120° vgl. HINSHELWOOD, *Soc.* **119**, 729. Geschwindigkeit der Zersetzung in Luft bei 120° und 125° und im Kohlendioxydstrom bei 125°: F., *Soc.* **117**, 1607; in einem Strom von inertem Gas bei 135°: R., *Soc.* **119**, 15; im Vakuum bei 140° und 150°: H., *Soc.* **119**, 724. Temperaturkoeffizient der Zersetzung im Vakuum zwischen 100° und 138,6°: F., *Soc.* **117**, 1610; zwischen 140° und 180°: R., *Soc.* **119**, 12. Bei der Zersetzung bei 120—150° entsteht unter anderem Pikrinsäure (F., *Soc.* **117**, 1603, 1614; R., *Soc.* **119**, 14; H., *Soc.* **119**, 722; vgl. a. DAVIS, ALLEN, *Am. Soc.* **46**, 1064). Geschwindigkeit der Zersetzung im Vakuum bei 80° in Gegenwart von Schwefelsäure und zwischen 60° und 120° in Gegenwart von Pikrinsäure: F., *Soc.* **117**, 1613; bei 140° in Gegenwart von Pikrinsäure oder Methyl-[2.4.6-trinitro-3-oxy-phenyl]-nitramin: H., *Soc.* **119**, 726; zwischen 100° und 140,8° in Gegenwart von Nitrobenzolen, deren Homologen, 1.4-Dichlor-benzol oder Diphenyläther: F., *Soc.* **117**, 1611, 1614. Verhalten beim Erhitzen über 150°: MICEWICZ, MAJKOWSKI, *Przem. chem.* **12**, 211; *Z. Schieß-Sprengstoffw.* **23**, 426; *C.* **1928** II, 2211; **1929** I, 1409. Verpufft nach VAN DUIN, VAN LENNEP (*R.* **39**, 170) bei 187—196°, nach MICEWICZ, MAJKOWSKI bei langsamem Erhitzen bei 202—232°, bei schnellem Erhitzen bei 208—226°. Geschwindigkeit der Detonation: R., *Soc.* **119**, 19. Explosionsdruck: R., *Soc.* **119**, 21. Explosionswärme: R., *Soc.* **119**, 8. Bei der Detonation entwickelte Gasmenge: R., *Soc.* **119**, 8. Einfluß der Ladedichte auf die Zusammensetzung der Explosionsgase und Einfluß des Initialimpulses auf die Explosionswärme und Explosionstemperatur: HAID, SCHMIDT, *Jber. chem.-techn. Reichsanst.* 8 [1929], 124; *Z. Schieß-Sprengstoffw.* **26**, 294; *C.* **1931** II, 3704. Flammendauer und Flammenlänge: KAST, SELLE, *Jber. chem.-techn. Reichsanst.* 5 [1926], 140; *Z. Schieß-Sprengstoffw.* **23**, 153; *C.* **1928** II, 413.

Zur Überführung in N-Methyl-2.4.6-trinitro-anilin s. dort (S. 421). Tetryl wird bei der Reduktion mit Titan(III)-chlorid in siedender salzsaurer Lösung im Kohlendioxyd-Strom vollständig reduziert (VAN DUIN, *Chem. Weekb.* **16**, 1111; *C.* **1919** IV, 623; RATHSBURG, *B.* **54**, 3183; vgl. ENGLISH, *J. ind. eng. Chem.* **12**, 997; *C.* **1921** II, 623). Liefert in Benzol beim Einleiten von Ammoniak in Gegenwart von Aceton eine Verbindung $C_{10}H_{12}O_8N_6$ (tiefgrüne

Masse; zersetzt sich explosionsartig oberhalb 100°) (JAMES, JONES, LEWIS, *Soc.* **117**, 1275). Verbindet sich mit primären, sekundären und tertiären Aminen in Alkohol, Aceton oder Benzol zu stark farbigen Additionsverbindungen (J., J., L., *Soc.* **117**, 1273).

Analytisches und additionelle Verbindungen.

H 771, Z. 15 v. o. hinter „Explosivstoffe" schalte ein „, Heft VI".

Reinheitsprüfung: E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 644. Bestimmung in Sprengstoffgemischen in Form des beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilber abgespaltenen Stickoxyds: LEHMSTEDT, *Z. ang. Ch.* **39**, 380; vgl. dagegen DESVERGNES, *Ann. Chim. anal. appl.* [2] 8, 353; *C.* **1927** I, 968. Bestimmung in Gemischen mit 2.4.6-Trinitro-toluol auf Grund der geringeren Löslichkeit von Tetryl in Tetrachlorkohlenstoff: TAYLOR, RINKENBACH, *Ind. eng. Chem.* **15**, 280; *C.* **1924** I, 1610. Anwendung und Verhalten von Tetryl als Indikator bei der p_H-Bestimmung: KOLTHOFF, *R.* **40**, 778; **41**, 67; **42**, 964; I. M. KOLTHOFF, V. A. STENGER, Volumetric Analysis, 2. Aufl., Bd. II [New York 1947], S. 53, 56, 62.

Verbindung mit Naphthalin $C_7H_5O_8N_5 + C_{10}H_8$ (durch thermische Analyse nachgewiesen). F: 86,4° (JEFREMOW, TICHOMIROWA, *Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.* **4** I, 94, 98, 105; *C.* **1929** I, 745). Bildet Eutektika mit Naphthalin (70,8°; 15,0 Mol-% Tetryl) und Tetryl (82,5°; 57,5 Mol-% Tetryl). — Verbindung mit Acenaphthen $C_7H_5O_8N_5 + C_{12}H_{10}$ (durch thermische Analyse nachgewiesen). F: 92,4° (J., T.). Bildet Eutektika mit Acenaphthen (70,2°; 33,3 Mol-% Tetryl) und Tetryl (89,5°; 58,8 Mol-% Tetryl). — Verbindung mit Anilin $C_7H_5O_8N_5 + C_6H_7N$. Orangerote Tafeln (aus Benzol). F: 64° (JAMES, JONES, LEWIS, *Soc.* **117**, 1275). Gibt bei mehrwöchigem Aufbewahren im Rohr oder langsamer Krystallisation aus Benzol, Aceton oder Alkohol 2.4.6-Trinitro-diphenylamin. — Verbindung mit Methylanilin $C_7H_5O_8N_5 + C_7H_9N$. Tiefrote Tafeln. F: 86° (J., J., L., *Soc.* **117**, 1278).

N-Äthyl-N.2.4.6-tetranitro-anilin, Äthyl-pikryl-nitramin, Teträthyl $C_8H_7O_8N_5$ = $(O_2N)_3C_6H_2\cdot N(NO_2)\cdot C_2H_5$ (H 771; E I 371). F: 95° (FORSTER, COULSON, *Soc.* **121**, 1997), 95,7—95,8° (Maquennescher Block) (DESVERGNES, *Monit. scient.* [5] **16**, 207; *C.* **1926** II, 3044). Löslichkeit in 100 g Wasser zwischen 22° (0,006 g) und 100° (0,271 g) sowie in Essigester, Aceton, 96%igem Alkohol, wasserfreiem Alkohol, Methylalkohol, Benzol, Chloroform, Äther, Pyridin, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Toluol bei 25° und 50°: D., *Monit. scient.* [5] **16**, 207. — Liefert mit Wasser oder Pyridin in der Wärme Pikrinsäure (D., *Monit. scient.* [5] **16**, 207). Beim Erhitzen mit 94%iger Schwefelsäure auf 120—130° erhält man Pikrinsäure, beim Behandeln mit 94%iger Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur entsteht N-Äthyl-2.4.6-trinitro-anilin (D., *Ann. Chim. anal. appl.* [2] 8, 355; *C.* **1927** I, 968).

N-Butyl-N.2.4.6-tetranitro-anilin, Butyl-pikryl-nitramin $C_{10}H_{11}O_8N_5$ = $(O_2N)_3C_6H_2\cdot N(NO_2)\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Aus Dibutylanilin oder N-Äthyl-N-butyl-anilin beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure in Eisessig oder mit Salpeterschwefelsäure in der Wärme (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **117**, 135). — Blaßgelbe Platten (aus Eisessig). F: 100°. Löslich in Alkohol und Aceton. Gibt mit alkoh. Natronlauge eine orangerote Färbung.

N.N'-Dinitro-N.N'-bis-[2.4.6-trinitro-phenyl]-äthylendiamin, N.N'-Dipikryl-äthylendinitramin, Oktanitroäthylendiphenyldiamin $C_{14}H_8O_{16}N_{10} = (O_2N)_3C_6H_2\cdot N(NO_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(NO_2)\cdot C_6H_2(NO_2)_3$ (E I 371). *B.* Durch Erwärmen von N.N'-Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-äthylendiamin (S. 412) oder N.N'-Bis-[2.4.6-trinitro-phenyl]-äthylendiamin (H 770) mit Salpetersäure (D: 1,5) auf 60—80° bzw. auf Wasserbadtemperatur (Höchster Farbw., D.R.P. 300082; *C.* **1920** II, 188; *Frdl.* **13**, 225). — Prismen (aus konz. Salpetersäure). F: 213° (Zers.).

N-Methyl-x-trinitro-anilin, x-Trinitro-methylanilin $C_7H_6O_6N_4 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Durch Hydrolyse von N.N'-Dimethyl-N.N'-bis-[x-trinitro-phenyl]-harnstoff mit verd. Schwefelsäure (APARD, *Mém. Poud.* **22**, 180; *C.* **1927** II, 2531). — Goldgelbe Krystalle. F: 180°. — Farbreaktion mit Kalilauge in Aceton: A.

N-Äthyl-x-trinitro-anilin, x-Trinitro-äthylanilin $C_8H_8O_6N_4 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von N.N'-Diäthyl-N.N'-bis-[x-trinitro-phenyl]-harnstoff mit 70%iger Schwefelsäure (DESVERGNES, *Rev. Chim. ind.* **37**, 42; *C.* **1929** I, 380). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Essigester). F: 178,5°. — Färbt sich mit Kalilauge in Aceton oder Alkohol rosa, mit wäßr. Ammoniak blaßgelb.

N.N'-Dimethyl-N.N'-bis-[x-trinitro-phenyl]-harnstoff $C_{15}H_{10}O_{13}N_8 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-harnstoff und Salpeterschwefelsäure bei 50—80° (APARD, *Mém. Poud.* **22**, 180; *C.* **1927** II, 2531). — Schmilzt oberhalb 300° unter teilweiser Verflüchtigung. Sehr schwer löslich in verschiedenen Lösungsmitteln. — Bei der Hydrolyse mit verd. Schwefelsäure entsteht ein x-Trinitro-methylanilin. — Farbreaktion mit Kalilauge in Aceton: A.

N.N'-Diäthyl-N.N'-bis-[x-trinitro-phenyl]-harnstoff $C_{17}H_{14}O_{13}N_8 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Durch Nitrierung von N.N'-Diäthyl-N.N'-diphenyl-harnstoff mit Salpetersäure (DESVERGNES, *Rev. Chim. ind.* **37**, 41; *C.* **1929** I, 380). — Hellgelbe Nadeln (aus 80%iger Salpetersäure). F: 248° (Maquennescher Block). Fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln; Löslichkeit in Essigester, Aceton, wasserfreiem Alkohol, Methanol, Benzol, Chloroform, Äther, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Toluol bei 25,5°: D. — Wird durch Kochen mit 70%iger Schwefelsäure zu einem x-Trinitro-äthylanilin hydrolysiert. Wird von Pyridin zersetzt. — Färbt sich mit wäßr. Ammoniak und Kalilauge in Aceton hellgelb, mit alkoh. Kalilauge rot.

3-Chlor-2.4.6-trinitro-anilin $C_6H_3O_6N_4Cl$, Formel I. *B.* Bei der Einw. von p-Toluolsulfochlorid und Diäthylanilin auf 2.4.6-Trinitro-3-amino-phenol bei Wasserbadtemperatur und folgendem Behandeln mit 2 n-Salzsäure (BORSCHE, FESKE, *B.* **61**, 697). — Bräunliche, violett schimmernde Blättchen (aus Alkohol). F: 185—186°.

N-Phenyl-3-chlor-2.4.6-trinitro-anilin, 3-Chlor-2.4.6-trinitro-diphenylamin $C_{12}H_7O_6N_4Cl = (O_2N)_3C_6HCl \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von p-Toluolsulfochlorid und Diäthylanilin auf 2.4.6-Trinitro-3-oxy-diphenylamin bei Wasserbadtemperatur und folgendem Behandeln mit Salzsäure (BORSCHE, FESKE, *B.* **61**, 696). Beim Erwärmen von [2.4.6-Trinitro-3-anilino-phenyl]-pyridinium-p-toluolsulfonat mit 2 n-Salzsäure (B., F.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 141° bis 142°.

Methyl-[6-brom-2.3.4-trinitro-phenyl]-nitramin $C_7H_4O_8N_5Br$, Formel II. *B.* Beim Nitrieren von 6-Brom-3.4-dinitro-dimethylanilin (FORSTER, COULSON, *Soc.* **121**, 1995). — F: 116°.

I. Benzolring mit NH_2 (oben), NO_2, NO_2, Cl, NO_2 (unten)

II. Benzolring mit $O_2N \cdot N \cdot CH_3$ (oben), Br, NO_2, NO_2, NO_2 (unten)

III. Benzolring mit $N(CH_3)_2$ (oben), O_2N, NO_2, NO_2, Br (unten)

IV. Benzolring mit NH_2 (oben), O_2N, NO_2, NO_2, NO_2 (unten)

N.N-Dimethyl-4-brom-2.3.6-trinitro-anilin, 4-Brom-2.3.6-trinitro-dimethylanilin $C_8H_7O_6N_4Br$, Formel III. *B.* Beim Nitrieren von 4-Brom-3-nitro-dimethylanilin (FORSTER, COULSON, *Soc.* **121**, 1995). — Rot. F: 167°. — Liefert bei weiterem Nitrieren Methyl-[4-brom-2.3.6-trinitro-phenyl]-nitramin.

Methyl-[4-brom-2.3.6-trinitro-phenyl]-nitramin $C_7H_4O_8N_5Br = (O_2N)_3C_6HBr \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Brom-3-nitro-dimethylanilin beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbad (CLEMO, SMITH, *Soc.* **1928**, 2422). Beim Nitrieren von 4-Brom-2.5-dinitro-dimethylanilin oder 4-Brom-2.3.6-trinitro-dimethyl-anilin (FORSTER, COULSON, *Soc.* **121**, 1995). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 158° (CL., S.), 165° (F., C.). — Liefert mit Methylamin $N^1.N^3$-Dimethyl-6-brom-N^3.2.4-trinitro-phenylen-diamin-(1.3) (F., C.).

2.3.4.6-Tetranitro-anilin, „TNA“ $C_6H_3O_8N_5$, Formel IV (E I 372). Zur Bildung aus 3-Nitro-acetanilid mit Salpeterschwefelsäure vgl. WITT, WITTE, *B.* **41** [1908], 3095; VAN DUIN, VAN LENNEP, *R.* **39**, 148; FLÜRSCHEIM, *J. Soc. chem. Ind.* **40**, 107 T Anm. 118; *C.* **1921** IV, 925. — Zur Darstellung aus Anilin bzw. 3-Nitro-anilin vgl. FL., *J. Soc. chem. Ind.* **40**, 107 T. — Reines 2.3.4.6-Tetranitro-anilin ist nicht hygroskopisch (MARSH, *Chem. met. Eng.* **27**, 1261; *C.* **1923** II, 939); über die Hygroskopizität von technischem Material vgl. FL., *J. Soc. chem. Ind.* **40**, 100 T; *C.* **1921** IV, 925. Dichte: 1,9 (FL., *J. Soc. chem. Ind.* **40**, 97 T). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 663,0 kcal/Mol (TOMIOKA, TAKAHASHI in *Landolt-Börnst.* E III, 2914). In 100 g Wasser lösen sich bei 0° 0,007 g (TAYLOR, RINKENBACH, *Am. Soc.* **45**, 1219). Löslichkeit in Wasser bei 13°: ca. 1:50000 (FL., *J. Soc. chem. Ind.* **40**, 100 T). 100 g Lösungsmittel lösen bei 0° in g: Methanol 0,45, Alkohol 0,34, Äther 0,081, Aceton 7,50, Chloroform 0,010, Tetrachlorkohlenstoff 0,0036, Schwefelkohlenstoff 0,0056 und Toluol 0,188 (T., R.). 100 g Benzol lösen bei 3,9° 0,13 g (T., R.). Löslichkeit in Benzol bei 74,5°, in Eisessig bei 75°, in Aceton bei 50° und in 100%iger Schwefelsäure bei 75°: FL., HOLMES, *Soc.* **1928**, 3043. 100 g Glykoldiacetat lösen bei 25° 2,4 g (T., R., *Am. Soc.* **48**, 1308).

Schlag- und Stoßempfindlichkeit (Sensibilität): VAN DUIN, VAN LENNEP, *R.* **39**, 174; ROBERTSON, *Soc.* **119**, 18; FLÜRSCHEIM, *J. Soc. chem. Ind.* **40**, 102 T. Stabilität (gemessen durch die Geschwindigkeit der Zersetzung zwischen 32° und 130°): VAN D., VAN L., *R.* **39**, 164; FL., *J. Soc. chem. Ind.* **40**, 98 T; (bei 120° und 140°): R., *Soc.* **119**, 13; HINSHELWOOD, BOWEN, *Phil. Mag.* [6] **40**, 569; *C.* **1921** I, 1013. Beginnt bei langsamem Erhitzen bei 200° sich dunkel zu färben, zersetzt sich unter Gasentwicklung von 215—217° an, wobei die Temperatur rasch auf 225° ansteigt; bei dieser Temperatur tritt gewöhnlich Verpuffung ein (T., R., *Am. Soc.* **45**, 1218). Verpufft bei 237—247° (VAN D., VAN L., *R.* **39**, 170). Einw. von Titan(III)-chlorid: VAN D.,

R. **39**, 583. Beim Behandeln mit feuchtem Aceton erhält man außer 2.4.6-Trinitro-3-amino-phenol (E I 372) auch Cyanwasserstoff und Produkte, die bei der Vakuumdestillation in Formaldehyd, Essigsäure und Oxalsäure zerfallen (VAN D., VAN L., *R.* **39**, 146). Gibt mit Ammoniak 2.4.6-Trinitro-phenylendiamin-(1.3) (FL., *J. Soc. chem. Ind.* **40**, 97 T). Liefert mit Methylamin N-Methyl-2.4.6-trinitro-phenylendiamin-(1.3); reagiert analog mit Dimethylamin (FORSTER, COULSON, *Soc.* **121**, 1989, 1992). — Über sprengtechnische Eigenschaften und Verwendbarkeit als Sprengstoff vgl. FL., *J. Soc. chem. Ind.* **40**, 97 T; *C.* **1921** IV, 925; UHTHOFF, *Quim. Ind.* **1**, 175; *C.* **1924** II, 2511; A. STETTBACHER, Schieß- und Sprengstoffe, 2. Aufl. [Leipzig 1933], S. 291.

N-Methyl-2.3.4.6-tetranitro-anilin, 2.3.4,6-Tetranitro-methylanilin $C_7H_5O_8N_5 = (O_2N)_4C_6H\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von N-Methyl-N.2.4.5-tetranitro-anilin mit Schwefelsäure (FORSTER, COULSON, *Soc.* **121**, 1992). — F: 127°. — Liefert mit wäßr. Methylamin N.N'-Dimethyl-2.4.6-trinitro-phenylendiamin-(1.3).

N.N-Dimethyl-2.3.4.6-tetranitro-anilin, 2.3.4.6-Tetranitro-dimethylanilin $C_8H_7O_8N_5 = (O_2N)_4C_6H\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von 2.3.4-Trinitro-dimethylanilin (S. 419) mit 1 Mol Salpetersäure unter nicht näher angegebenen Bedingungen (FORSTER, COULSON, *Soc.* **121**, 1989). — F: 153°. — Liefert mit wäßr. Ammoniak N.N-Dimethyl-2.4.6-trinitro-phenylendiamin-(1.3) (F., C., *Soc.* **121**, 1989, 1996).

2.3.4.6-Tetranitro-acetanilid $C_8H_5O_9N_5 = (O_2N)_4C_6H\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (E I 372). Zur Bildung aus 2.3.4.6-Tetranitro-anilin mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure vgl. VAN DUIN, VAN LENNEP, *R.* **39**, 149; FLÜRSCHEIM, HOLMES, *Soc.* **1928**, 3046. — Gelbliche Nadeln (aus Benzol + Eisessig). F: 169° (Zers.) (FL., H.), 169—170° (korr.; Zers.) (VAN D., VAN L.). — Stabilität (gemessen durch die Geschwindigkeit der Zersetzung zwischen 32° und 70°): VAN D., VAN L., *R.* **39**, 165.

N-Methyl-N.2.3.4.6-pentanitro-anilin, Methyl-[2.3.4.6-tetranitro-phenyl]-nitramin $C_7H_4O_{10}N_6 = (O_2N)_4C_6H\cdot N(NO_2)\cdot CH_3$ (H 771; E I 372). *B.* Neben Tetryl beim Nitrieren von Methylanilin mit Salpeterschwefelsäure unter bestimmten Bedingungen (KNOWLES, *J. ind. eng. Chem.* **12**, 247; *C.* **1920** IV, 725; NOLAN, CLAPHAM, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* **17** [1922/24], 220). Aus 3-Nitro-dimethylanilin mit Salpeterschwefelsäure (KN.). Als einziges Reaktionsprodukt beim Behandeln von 2.3.4-Trinitro-dimethylanilin mit 90—94%iger Salpetersäure (VAN ROMBURGH, *R.* 8 [1889], 274; FORSTER, COULSON, *Soc.* **121**, 1994). Beim Kochen von N-Methyl-N.2.3.4-tetranitro-anilin mit 90%iger Salpetersäure (F., C., *Soc.* **121**, 1992). Aus 2.4.5-Trinitro-methylanilin und Salpetersäure (D: 1,50) unter bestimmten Bedingungen (SWANN, *Soc.* **117**, 4; vgl. F., C., *Soc.* **121**, 1992, 1993). Beim Behandeln von 2.4.5-Trinitro-dimethylanilin mit Salpetersäure (D: 1,5) (VAN R., *R.* 8, 274), am besten bei 0° (F., C., *Soc.* **121**, 1993). Entsteht langsam beim Kochen von N-Methyl-N.2.4.5-tetranitro-anilin mit 90%iger Salpetersäure (F., C., *Soc.* **121**, 1992, 1993). — F: 146° (KN., *J. ind. eng. Chem.* **12**, 247), 147° (F., C., *Soc.* **121**, 1992). — Schlag- und Stoßempfindlichkeit: VAN DUIN, VAN LENNEP, *R.* **39**, 174. Zeigt beim Erwärmen auf 32° nach 4—5 Wochen Anzeichen der Zersetzung (VAN D., VAN L., *R.* **39**, 166); über die Geschwindigkeit der Zersetzung bei höheren Temperaturen vgl. VAN D., VAN L.; KN., *J. ind. eng. Chem.* **12**, 247; *C.* **1920** IV, 725. Verpufft unter Entflammung bei 162—175° (VAN D., VAN L., *R.* **39**, 170). Ausbeute an Ammoniak bei der Reduktion mit Titan(III)-chlorid in Essigsäure: VAN D., *R.* **39**, 585. Beim Kochen mit Sodalösung entsteht Styphninsäure (KN.). Beim Behandeln mit Methyläthylketon in Gegenwart von Wasser erhält man 2.4.6-Trinitro-3-methylnitramino-phenol (Syst. Nr. 1840), Methyl-[α-oximino-äthyl]-keton und andere Produkte (VAN ROMBURGH, *Pr. Akad. Amsterdam* 18 [1915], 98; *Chem. Abstr.* **10** [1916], 1035). Liefert beim Kochen mit 4-Nitro-anilin in Benzol 2.4.6.4'-Tetranitro-3-methylnitramino-diphenylamin (E I 372) und 4.4'-Dinitro-diazoaminobenzol (VAN D., KOOLHAAS, *R.* **46**, 378).

2.3.4.5.6-Pentanitro-anilin $C_6H_2O_{10}N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 3.5-Dinitro-anilin oder weniger gut von 3.5-Dinitro-acetanilid mit Salpetersäure (D: 1,52) in 100%iger Schwefelsäure auf 75° (FLÜRSCHEIM, HOLMES, *Soc.* **1928**, 3041, 3043 Anm.). — Gelbe Prismen mit 1 C_6H_6 (aus Benzol). Monoklin oder triklin (KNAGGS). Die lösungsmittelfreie Substanz färbt sich bei 160—170° dunkelorange und schmilzt bei 192° (Zers.). 1 g löst sich in weniger als 22 cm³ Benzol bei 74,5°, 11 cm³ Eisessig und 4,2 cm³ Aceton bei 20° und in ca. 550 cm³ 100%iger Schwefelsäure bei 75° (FL., H., *Soc.* **1928**, 3043). — Verpufft bei raschem Erhitzen unter Entflammung. Liefert beim Behandeln mit Natriumacetat oder Natriumcarbonat in wäßr. Aceton 2.4.6-Trinitro-5-amino-resorcin. Beim Erwärmen mit Sodalösung und 10%iger Kalilauge auf dem Wasserbad entsteht 2.4.6-Trinitro-phloroglucin. Umsetzung mit 10%igem Ammoniak in der Siedehitze führt zu 2.4.6-Trinitro-1.3.5-triamino-benzol. Mit Methanol erhält man 2.4.6-Trinitro-5-amino-resorcin-dimethyläther; reagiert analog mit Alkohol. Gibt bei kurzem Kochen mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure x-Tetranitro-x-diacetylamino-phenol (S. 429). Liefert mit Anilin in Aceton 2.4.6-Trinitro-1-amino-3.5-dianilino-benzol (FLÜRSCHEIM, HOLMES, *Soc.* **1929**, 336).

NH_2; O_2N, NO_2; O_2N, NO_2; NO_2

x-Tetranitro-x-diacetylamino-phenol $C_{10}H_7O_{11}N_5 = (O_2N)_4C_6(OH)\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* s. S. 428 — Krystalle (aus Benzol oder Petroläther). F: 147—147,5° (FLÜRSCHEIM, HOLMES, *Soc.* **1928**, 3045).

g) Azido-Derivate.

N-Methyl-4-azido-anilin, 4-Azido-methylanilin $C_7H_8N_4 = N_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid auf 4-Nitroso-methylanilin in Sodalösung (ANGELI, PIERONI, *R. A. L.* [5] **32** I, 152). — Krystalle. F: 52°; etwas oberhalb dieser Temperatur tritt Zersetzung ein. — Färbt sich in dünner Schicht bei Belichtung erst rot, dann violett.

N-Phenyl-4-azido-anilin, 4-Azido-diphenylamin $C_{12}H_{10}N_4 = N_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Hydroxylamin-hydrochlorid auf 4-Nitroso-diphenylamin in Sodalösung (ANGELI, PIERONI, *R. A. L.* [5] **32** I, 152). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol), rötlichgelbe Krystalle (aus Petroläther). F: 71°; zersetzt sich etwas oberhalb dieser Temperatur (A., P., *R. A. L.* [5] **32** I, 152, 453). Sehr leicht löslich in Alkohol (A., P., *R. A. L.* [5] **32** I, 152). — Färbt sich in dünner Schicht bei Sonnenbestrahlung schnell violett und nach einiger Zeit schwarzblau (A., P., *R. A. L.* [5] **32** I, 152, 454). Die Färbung wird bei Zusatz von β-Naphthol intensiver; bei Zusatz von Salicylsäure, Dimethylanilin oder Resorcin tritt eine grüne Färbung auf (A., P., *R. A. L.* [5] **32** I, 454). Explodiert bei Einw. von konz. Salpetersäure unter Entflammung. Liefert mit Salpetersäure in Eisessig ein rotbraunes Produkt vom Schmelzpunkt 84° (Zers.) (A., P., *R. A. L.* [5] **32** I, 453). Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Gegenwart von etwas Zinn(II)-chlorid ergibt 4-Amino-diphenylamin (A., P., *R. A. L.* [5] **32** I, 454). Beim Kochen mit Acetessigester in Natriumäthylat-Lösung erhält man 1-[4-Anilino-phenyl]-5-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylester (A., P., *R. A. L.* [5] **32** I, 454). — Hydrochlorid. Krystalle (A., P., *R. A. L.* [5] **32** I, 453).

N-Nitroso-4-azido-diphenylamin, 4-Azido-diphenylnitrosamin $C_{12}H_9ON_5 = N_3\cdot C_6H_4\cdot N(NO)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf die essigsaure Lösung von 4-Azido-diphenylamin bei 0° (ANGELI, PIERONI, *R. A. L.* [5] **32** I, 454). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 55°; zersetzt sich etwas oberhalb dieser Temperatur. — Explodiert beim Erhitzen auf dem Platinblech. Regeneriert mit Hydroxylamin in essigsaurer Lösung 4-Azido-diphenylamin.

[BEHRLE]

2. Amine C_7H_9N.

1. ***2-Amino-1-methyl-benzol, 2-Amino-toluol, 2-Methyl-anilin, o-Toluidin*** $C_7H_9N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ (H 772; E I 372).

B. In geringer Menge neben anderen Produkten beim Erhitzen von Toluol mit Kohlensäurediazid unter Druck auf 150° (CURTIUS, BERTHO, *B.* **59**, 585). Entsteht in nahezu quantitativer Ausbeute bei der Hydrierung von 2-Nitro-toluol-Dampf (vgl. E I 372) bei Temperaturen zwischen 190° und 300° in Gegenwart von Nickel, Blei, Silber, Kupfer (HENKE, BROWN, *J. phys. Chem.* **27**, 52) oder Zinn (B., H., *J. phys. Chem.* **27**, 759). Entsteht neben Toluol bei der Hydrierung von 2-Nitro-toluol-Dampf in Gegenwart von Nickelformiat bei ca. 120° (Fettindustrie G.m.b.H., D.R.P. 329471; *C.* **1921** II, 291; *Frdl.* **13**, 178). Gewinnung von o-Toluidin durch katalytische Hydrierung von 2-Nitro-toluol-Dampf über Kupfer-Katalysatoren bei ca. 200°: I. G. Farbenind., D.R.P. 436820, 462641; C. **1927** II, 355; **1929** I, 3035; *Frdl.* **15**, 391; **16**, 662. Reduktion von 2-Nitro-toluol zu o-Toluidin mit Eisen und Salzsäure (H 773) unter gleichzeitiger Gewinnung von Eisenoxydfarben: I. G. Farbenind., D.R.P. 464561; *C.* **1928** II, 1488; *Frdl.* **16**, 352. o-Toluidin entsteht auch durch Reduktion von 2-Nitro-toluol mit Hydrazinhydrat im Rohr bei 130° (MÜLLER, *J. pr.* [2] **111**, 281) oder in siedender methylalkoholischer Kalilauge bei Gegenwart von palladiniertem Calciumcarbonat (BUSCH, SCHULZ, *B.* **62**, 1463). Über Bildung von o-Toluidin aus 2-Nitro-toluol beim Behandeln mit Zinkstaub oder Natriumamalgam in Natronlauge vgl. a. PELLEGRINI, *Giorn. Chim. ind. appl.* 8, 176; *C.* **1926** II, 1018); beim Kochen von 2-Nitro-toluol mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Kalilauge vgl. BAMBERGER, *B.* **59**, 423. Man erhält o-Toluidin beim Leiten von o-Kresol mit überschüssigem Ammoniak (vgl. H 773) im Stickstoffstrom über Aluminiumoxyd bei 420° (BRINER, FERRERO, PAILLARD, *Helv.* **9**, 957). Man gibt Natriumhypobromit-Lösung in sehr kleinen Portionen zu mit Wasser angeriebenem o-Toluylsäure-amid unterhalb 5° und erhitzt nach Zufügen von starker Natronlauge erst auf 75°, dann zum Kochen (TANNER, LASSELLE, *Am. Soc.* **48**, 2164). Beim Erhitzen von Indol mit Kaliumhydroxyd auf 200° (WEISSGERBER, SEIDLER, *B.* **60**, 2090). — Reinigung von o-Toluidin über das Hydrochlorid: TANNER, LASSELLE, *Am. Soc.* **48**, 2165. Zur Abtrennung von o-Toluidin aus einem Gemisch mit p-Toluidin löst man in schwacher Salzsäure und fällt mit einer gesättigten Lösung von Natriumeisen(II)-cyanid das Eisen(II)-cyanid des o-Toluidins aus; durch Destillation oder Spaltung mit Natronlauge wird daraus o-Toluidin freigesetzt (CUMMING, *Soc.* **121**, 1294). Zur Trennung von p-Toluidin über das Dioxalat (H 773) vgl. BERLINER, MAY, *Am. Soc.* **49**, 1008.

Physikalische Eigenschaften.

F: —27,7° (O'CONNOR, *Soc.* **125**, 1422). Kp_{760}: 199,7° (GRIMM, PATRICK, *Am. Soc.* **45**, 2799), 199,84° (BERLINER, MAY, *Am. Soc.* **49**, 1009), 200,3° (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* [B] **49** [1929], 113); $Kp_{754,6}$: 200,6° (TANNER, LASSELLE, *Am. Soc.* 48, 2165); $Kp_{721,25}$: 196,0° (PARVATIKER, MCEWEN, *Soc.* **125**, 1486). Dampfdrucke zwischen Temperaturen von ca. 40° bis etwas über 200°: B., M., *Am. Soc.* **49**, 1010. — D_{20}^{20}: 1,0053 (T., L.); $D_4^{20,7}$: 0,9977 (KROLLPFEIFFER, *A.* **430**, 212, 218); D_4^{30}: 0,9910 (PUSCHIN, PINTER, *Ph. Ch.* [A] **142**, 222); D_4^{58}: 0,966 (KERR, *Phil. Mag.* [7] **3**, 332; *C.* **1927** II, 388); D_4^t zwischen 0° (1,0155) und 100° (0,9313): BINGHAM, VAN KLOOSTER, KLEINSPEHN, *J. phys. Chem.* **24**, 2. Isotherme Kompressibilität zwischen 0 und 8 Atm. Überdruck bei 18,17°: $45,26 \times 10^{-6}$ Atm^{-1}; bei 8,03°: $44,47 \times 10^{-6}$ Atm^{-1} (SCHMIDT, *Ann. Phys.* [4] **76**, 587). — Viscosität bei 30°: 0,03100 g/cmsec (P., P., *Ph. Ch.* [A] **142**, 222); zwischen 0,30° (0,1012 g/cmsec) und 100° (0,008293 g/cmsec): B., VAN K., K., *J. phys. Chem.* **24**, 8. — Schallgeschwindigkeit in flüssigem o-Toluidin bei 21°: BUSSE, *Ann. Phys.* [4] **75**, 662.

n_D^{20}: 1,5688 (TANNER, LASSELLE, *Am. Soc.* 48, 2165); $n_\alpha^{20,7}$: 1,5663; $n_D^{20,7}$: 1,5722; $n_\beta^{20,7}$: 1,5890; $n_\gamma^{20,7}$: 1,6039 (KROLLPFEIFFER, *A.* **430**, 212, 218); n_D^{30}: 1,5653 (PARVATIKER, MCEWEN, *Soc.* **125**, 1486). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Hexan: KLINGSTEDT, *C. r.* **176**, 249; *Acta Acad. Abo.* **3** [1924], Nr. 5, S. 33, 82, Tabelle S. XVIII; *C.* **1925** I, 2286; in Alkohol: LEY, PFEIFFER, *B.* **54**, 375. Ultrarot-Absorptionsspektrum zwischen 1 und 15 μ: W. W. COBLENTZ, Investigations of infra-red spectra [Washington 1905], S. 250. Beugung von Röntgenstrahlen in flüssigem o-Toluidin: KRISHNAMURTI, *Indian J. Phys.* **2**, 362; **3**, 230; *C.* **1928** I, 2694; **1929** I, 840; STEWART, *Phys. Rev.* [2] **33**, 893; *C.* **1929** II, 1258. Luminescenz-Spektrum des Dampfes bei Anregung durch ultraviolettes Licht: NUNAN, MARSH, *Soc.* **125**, 2125. — Dielektr.-Konst. bei 58°: 5,71 (λ = 95 m) (KERR, *Phil. Mag.* [7] **3**, 332; *C.* **1927** II, 388); beim Siedepunkt: 4,0 (GRIMM, PATRICK, *Am. Soc.* **45**, 2799). Zum Dipolmoment von flüssigem o-Toluidin vgl. SMYTH, *Am. Soc.* **46**, 2161. Elektrische Leitfähigkeit: MÜLLER, RASCHKA, WITTMANN, *M.* 48, 660.

Eigenschaften von o-Toluidin enthaltenden Gemischen.

Ultramikroskopische Untersuchung einer gesättigten wäßrigen Lösung: TRAUBE, KLEIN, *Koll.-Z.* **29**, 238; *C.* **1922** I, 233. — Löslichkeitsdiagramm des Systems mit Wasser: ANGELESCU, *Bulet. Soc. chim. România* **7**, 79; *C.* **1926** I, 2286; A. SEIDELL, Solubilities of organic compounds, 3. Aufl., Bd. II [New York 1941], S. 555; mit Glycerin: PARVATIKER, MCEWEN, *Soc.* **125**, 1486. Löslichkeitsdiagramm der ternären Systeme mit Essigsäure und Wasser bei 0° und 20°: A., *Bulet. Soc. chim. România* **7**, 79; *C.* **1926** I, 2386; SEIDELL; mit Propionsäure und Wasser bei 0° und 20°: A., *Bulet. Soc. chim. România* **10** [1928], 183; *C.* **1929** II, 1373; SEIDELL; mit Milchsäure und Wasser bei 20° und 30°: A., *Bulet. Soc. chim. România* **9** [1927], 19; *C.* **1928** I, 3. Kritische Lösungstemperatur des Systems mit Wasser: 216° (A.); der Systeme mit Hexan: 21,1°, mit Isohexan: +25,5°, mit Methylcyclopentan: —10,9°, mit Äthylcyclopentan: —8,3° und mit Methylcyclohexan: —6,6° (R. THIRY, Thèse [Bruxelles 1925], zit. bei SEIDELL, Solubilities, 3. Aufl., Bd. II, S. 559), —5,6° (HORTENBERG, zit. bei SEIDELL, Solubilities, 3. Aufl., Bd. II, S. 433); des Systems mit Glycerin: 154,4° (P., MCE.). Untere und obere kritische Lösungstemperatur in ternären Systemen mit Wasser und 19,94—23,6% Essigsäure: A., *Bulet. Soc. chim. România* **7**, 79; *C.* **1926** I, 2386; SEIDELL, Solubilities, 3. Aufl., Bd. II, S. 556. Lösungsvermögen von o-Toluidin für Silbernitrat bei 25°: MÜLLER, RASCHKA, WITTMANN, *M.* **48**, 660. Verteilung von Essigsäure zwischen o-Toluidin und Wasser bei 20°: A., *Bulet. Soc. chim. România* **7**, 79; *C.* **1926** I, 2386; SEIDELL, Solubilities, 3. Aufl., Bd. II, S. 556; von Propionsäure zwischen o-Toluidin und Wasser bei 20°: A., *Bulet. Soc. chim. România* **10**, 183; *C.* **1929** II, 1373; SEIDELL, Solubilities, 3. Aufl., Bd. II, S. 558; von Milchsäure zwischen o-Toluidin und Wasser bei 30°: A., *Bulet. Soc. chim. România* **9**, 19; *C.* **1928** I, 3; SEIDELL, Solubilities, 3. Aufl., Bd. II, S. 195. — Kryoskopisches Verhalten in Phenol: RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* **1928**, 1776. Thermische Analyse der binären Systeme mit Guajacol und mit Essigsäure s. bei additionellen Verbindungen (S. 433). — Thermische Analyse der binären Systeme mit Acetanilid und mit N-Allyl-N'-phenyl-thioharnstoff: SCHISCHOKIN, *Z. anorg. Ch.* **181**, 143, 149.

o-Toluidin bildet azeotrope Gemische mit Octylalkohol (Kp_{760}: 194,5°) (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* [B] **47** I [1927], 152), mit Glykol (Kp_{760}: 186,45°; 57,5 Gew.-% Toluidin) (L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* [B] **47** I, 112), mit Jodbenzol (Kp_{760}: 188,4°) (L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* [B] **47** I, 152), mit m-Kresol (Kp_{760}: 203,25°; 38,5 Gew.-% o-Toluidin) und mit p-Kresol (Kp_{760}: 204,1°; 47 Gew.-% o-Toluidin) (L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* [B] **49** [1929], 113, 114), mit Acetophenon (Kp_{760}: 203,7°; ca. 32 Gew.-% o-Toluidin) (L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* [B] **47** I, 155), mit Acetamid (Kp_{760}: 198,3°; 89 Gew.-% o-Toluidin) (L., *R.* **47**, 16). — Dichten von Gemischen mit α-Naphthylamin und mit Chinolin bei 20,7°: KROLLPFEIFFER, *A.* **430**, 212, 218. Dichte und Viscosität von Gemischen mit Guajacol bei 30°: PUSCHIN, PINTER, *Ph. Ch.* [A] **142**, 222. — Einfluß einer dünnen Wandschicht von o-Toluidin auf die Ausflußzeit

von Wasser aus Capillaren: TRAUBE, WHANG, *Ph. Ch.* [A] **138**, 110, 111. Adsorption des Dampfes an Tierkohle: ALEXEJEWSKI, Ж. **55**, 417; *C.* **1925** II, 642.

Brechungsindices von Gemischen mit α-Naphthylamin und mit Chinolin bei 20,7°: KROLLPFEIFFER, *A.* **480**, 212, 218. — Depolarisierende Wirkung bei der Elektrolyse in saurer Lösung an Platinanoden: MARIE, LEJEUNE, *J. Chim. phys.* **26**, 248. Elektrische Leitfähigkeit von Silbernitrat in o-Toluidin bei 25°: MÜLLER, RASCHKA, WITTMANN, *M.* 48, 662. Aciditätskonstante k_W/k_b in Wasser bei 18—20°: $2{,}9\times10^{-5}$ (Mittelwert aus Bestimmungen durch potentiometrische Messungen, katalytische Nitramidzersetzung und katalytische Diazoessigesterzersetzung) (BRÖNSTED, DUUS, *Ph. Ch.* **117**, 302, 305, 308). Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b in Wasser bei 25° (potentiometrisch bestimmt): $2{,}9\times10^{-10}$ (MYRBÄCK, *H.* **158**, 261), $3{,}1\times10^{-10}$ (BOURGEAUD, DONDELINGER, *C. r.* **179**, 1161; *Bl.* [4] **37**, 286; COURTOT, D., *A. ch.* [10] **4**, 322); bei 55°[1]: $4{,}6\times10^{-10}$ (berechnet aus der Geschwindigkeit der Rohrzuckerinversion) (ARNALL, *Soc.* **117**, 837). Aciditätskonstante in Methanol-Wasser-Gemischen bei 18°: MIZUTANI, *Ph. Ch.* **118**, 338; in Alkohol-Wasser-Gemischen bei 19,5°: MI., *Ph. Ch.* **116**, 356. Potentialdifferenz an der Trennungsfläche zwischen wäßr. Lösung und Luft: FRUMKIN, DONDE, KULWARSKAJA, *Ph. Ch.* **123**, 336. Kataphorese von o-Toluidin in Wasser: TRAUBE, KLEIN, *Koll.-Z.* **29**, 243; *C.* **1922** I, 233. — Hemmende Wirkung auf die Autoxydation von Seifen: O. M. SMITH, WOOD, *Ind. eng. Chem.* 18 [1926], 692.

Chemisches Verhalten.

Entzündungstemperatur: 537° (MASSON, HAMILTON, *Ind. eng. Chem.* **19**, 1337; **20**, 814; *C.* **1928** I, 943; II, 1986). Gibt beim Erwärmen mit Kaliumchlorat und Salzsäure Chloranil (DENIS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **35**, 378; *C.* **1927** I, 721). Zur Geschwindigkeit der Bromierung in Wasser (H 775) vgl. a. FRANCIS, *Am. Soc.* **47**, 2594; FR., H., JOHNSTON, *Am. Soc.* **47**, 2220, 2229; FR., *Am. Soc.* **48**, 1635. Beim Leiten von Stickoxyden (aus Salpetersäure und Arsentrioxyd) (vgl. H 775) in eine wäßr. Lösung des Hydrochlorids bei 0° und nachfolgenden Erwärmen auf dem Wasserbad entsteht 5-Nitro-2-oxy-toluol (E II **6**, 339) (VARMA, KRISHNAMURTHY, *J. indian chem. Soc.* **3**, 325; *C.* **1927** I, 1433). Geschwindigkeit der Diazotierung in salzsaurer Lösung (vgl. E I 374): BÖESEKEN, BRANDSMA, SCHOUTISSEN, *Versl. Akad. Amsterdam* **28** [1920], 940, 944; *C.* **1920** III, 617; vgl. a. JONES, LEE, *Ind. eng. Chem.* **16** [1924], 949. Zur Wärmetönung bei der Diazotierung in salzsaurer Lösung (E I 374) vgl. noch SWIETOSLAWSKI, *Roczniki Chem.* **5**, 229; *C.* **1926** II, 2882. Das Nitrat gibt bei der Einw. von 2 Mol Titan(III)-chlorid und 3 Mol Salzsäure in verdünnter wäßriger Lösung bei Raumtemperatur quantitativ o-Toluoldiazoniumchlorid (KNECHT, *Soc.* **125**, 1538). — Überführung in Harze durch Erhitzen mit Schwefel s. S. 432. Erwärmen des Hydrochlorids mit überschüssigem Dischwefeldichlorid auf 40—60° führt zu einer Verbindung der Formel I oder II (Syst. Nr. 4401)[2] (CASSELLA & Co., D.R.P. 360690; *C.* **1923** II, 190; *Frdl.* **14**, 910). Zur Überführung in 6-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) (Syst. Nr. 1923) (H 755, 776) vgl. SCHULTZ, LUCAS, *Am. Soc.* **49**, 299; RÂY, DEY, *Soc.* **117**, 1407; DAVIES, *Soc.* **121**, 787. Das Ammoniumsalz der o-Tolylsulfamidsäure entsteht aus o-Toluidin und Sulfamidsäure nicht beim Kochen (H 776), sondern bei 100°, während man bei 190° das Ammoniumsalz der 6-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) erhält (QUILICO, *G.* **56**, 625). o-Toluidin ergibt beim Verreiben mit Quecksilber(II)-acetat in wenig Äther „o-Toluidinacetat-N-mercuriacetat" (S. 433), während man beim Schütteln mit Methanol und etwas Eisessig „Bis-o-toluidinacetat-N-mercuriacetat" (S. 433) erhält (ALBERT, SCHNEIDER, *A.* **465**, 260, 271). Aus o-Toluidin und Quecksilber(II)-acetat in Wasser entsteht je nach den Bedingungen 5.6-Bis-acetoxymercuri-2-amino-toluol (VECCHIOTTI, *G.* **56**, 157) oder 3.5-Bis-acetoxymercuri-2-amino-toluol (V., COPERTINI, *G.* **59**, 527, 536); mit 0,5 Mol Quecksilber(II)-acetat in wäßrig-alkoholischer Essigsäure bei 55° erhält man 5-Acetoxymercuri-2-amino-toluol (V., C.).

I. (Formel: CH_3, Cl, N, S, S·Cl) II. (Formel: CH_3, Cl, N, S, S, Cl)

Geschwindigkeit der Reaktion von o-Toluidin mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und 2-Chlor-1.3.5-trinitro-benzol in Alkohol bei 7° und 81,8°: LINKE, *B.* **56**, 851; mit Benzylchlorid in Alkohol bei 40°: PEACOCK, *Soc.* **125**, 1979; mit Benzylchlorid, 3- und 4-Nitro-benzylchlorid in Methanol bei 35° und 45°: P., *Soc.* **127**, 2179. Beschleunigung der Umsetzung von o-Toluidin mit Benzylchlorid in Benzol durch Belichtung: PLISSOFF, *G.* **59**, 205. Beim Leiten von o-Toluidin- und Alkohol-Dampf über Aluminiumoxyd bei 350—380° entsteht ein Gemisch von Äthyl-o-toluidin und Diäthyl-o-toluidin (MAILHE, DE GODON, *C. r.* **172**, 1418). o-Toluidin liefert beim Erhitzen mit Äthylenchlorhydrin in Wasser oder ohne Lösungsmittel N-[β-Oxy-äthyl]-o-toluidin (BASF, D.R.P. 163043; *Frdl.* **8**, 392; DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **44**, 2639); in Gegenwart von Natriumcarbonat wird hauptsächlich 1.4-Di-o-tolyl-piperazin erhalten (DAINS, Mitarb.). Gleichgewicht der Reaktion mit Formaldehyd in wäßr. Lösung: MYRBÄCK, *H.* **158**, 287. Beim Erhitzen von

---

[1]) Umgerechnet für k_W bei 55°: $7{,}3\times10^{-14}$.

[2]) Zur Formulierung vgl. S. 55 Anm.

o-Toluidin mit Chloracetal oder Bromacetal im Rohr auf 260° erhält man als Hauptprodukt 2-Methyl-4-äthyl-anilin (RÄTH, *B.* 57, 553; KÖNIG, BUCHHEIM, *B.* 58, 2869; vgl. MEISENHEIMER, STOTZ, *B.* 58, 2332). o-Toluidin liefert beim Kochen mit Aceton in Gegenwart von Jod 2.2.4.8-Tetramethyl-1.2-dihydro-chinolin (KNOEVENAGEL, *B.* 54, 1728; vgl. REDDELIEN, *B.* 65 [1932], 1514; CLIFFE, *Soc.* 1933, 1327; MURRAY, SHORT, STANSFIELD, *Am. Soc.* 55 [1933], 2805). Beim Kochen von o-Toluidin mit ω-Chlor-6-benzoyloxy-3-methyl-acetophenon in Xylol oder Xylol + Toluol bildet sich 3-o-Toluidino-6-methyl-flavon (Syst. Nr. 2483) (v. AUWERS, JORDAN, *J. pr.* [2] 107, 343, 350; vgl. v. AU., *A.* 364 [1909], 151, 172).

Beim Erhitzen von o-Toluidin mit Harnstoff in Gegenwart von Phosphorpentoxyd bei 115—120° erhält man als Hauptprodukt o-Tolylharnstoff (ROY, RÂY, *J. indian chem. Soc.* 4, 340; *C.* 1928 I, 489). Reaktionen mit Allophansäureestern: DAINS, WERTHEIM, *Am. Soc.* 42, 2305, 2307. Beim Kochen von o-Toluidin mit Semicarbazidhydrochlorid erhält man N.N'-Di-o-tolyl-harnstoff (MAZUREWITSCH, *Bl.* [4] 35, 1184; Ж. 56, 57; *Roczniki Chem.* 4, 295; *C.* 1925 II, 540). o-Toluidin liefert beim Erhitzen mit Thioharnstoff in Gegenwart von Phosphorpentoxyd auf 170° o-Tolylthioharnstoff und eine bei 90—92° schmelzende Verbindung (ROY, RÂY, *J. indian chem. Soc.* 4, 342; *C.* 1928 I, 489). Die Reaktion von o-Toluidin mit Thiosemicarbazid oder Dithio-hydrazodicarbonamid (E II 3, 136) in der Siedehitze führt zu 4-o-Tolyl-5-imino-3-thion-1.2.4-triazolidin (Formel I; Syst. Nr. 3888) und anderen Produkten; bei der Einw. von Dithio-hydrazodicarbonamid wurden außerdem Thiourazol-imid (Formel II; Syst. Nr. 3888) und dessen Polymeres $(C_2H_4N_4S)_x$ (Syst. Nr. 3888) isoliert (MA., *Bl.* [4] 41, 650, 1073; 47 [1930], 1167; Ж. 59, 27, 579; 62 [1930], 1137, 1145). Kochen von o-Toluidin mit

I. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N$——CS / HN:C·NH·NH II. HN——CS / HN:C·NH·NH III. HN——CS / $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N$:C·NH·NH

1-Phenyl-dithiohydrazodicarbonamid (S. 234) ergibt 5-o-Tolylimino-3-thion-1.2.4-triazolidin (Formel III; Syst. Nr. 3888) neben polymerem Thiourazol-imid und gelegentlich Thiourazol-imid (MA., *Bl.* [4] 41, 656, 1067, 1070; 47, 1161, 1170; Ж. 59, 27, 579; 62, 1149, 1162). Beim Erhitzen von o-Toluidin mit Schwefelkohlenstoff und Schwefel unter Druck auf 255° erhält man 2-Mercapto-4-methyl-benzthiazol (Syst. Nr. 4278) (SEBRELL, BOORD, *Am. Soc.* 45, 2394, 2395). Reaktion mit Glucose in Gegenwart von Essigsäure: CAMERON, *Am. Soc.* 48, 2739. Zur Reaktion mit Lactose vgl. MYRBÄCK, *H.* 158, 293.

Biochemisches Verhalten; Verwendung; Analytisches.

Pharmakologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 829. Insektizide Wirkung: TATTERSFIELD, ROBERTS, *J. agric. Sci.* 10 II, 199; *Ber. Physiol.* 4, 320; *C.* 1921 I, 232. Giftwirkung auf Fische: STEPHENSON, *Chem. and Ind.* 44, 23; *C.* 1925 I, 1343.

Angaben über die Kondensation von o-Toluidin mit Formaldehyd zur Herstellung von Kunstharzen s. bei I. G. Farbenind., D.R.P. 472824; *Frdl.* 16, 2012; C. ELLIS, The chemistry of synthetic resins [New York 1935], S. 686, 698. Überführung von o-Toluidin in Harze durch Erhitzen mit Schwefel: Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 401168; *C.* 1925 I, 368; *Frdl.* 14, 649. Wirkung als Vulkanisationsbeschleuniger: ENDRES, *Caoutch. Guttap.* 18 [1921], 11092; *C.* 1922 II, 268.

o-Toluidin gibt mit Kaliumdichromat in verd. Salzsäure einen grünschwarzen Niederschlag und eine bläulichrote Lösung (TANNER, LASSELLE, *Am. Soc.* 48, 2165). Mikrochemischer Nachweis: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 107. Anwendung von o-Toluidin in der Analyse: F. J. WELCHER, Organic analytical reagents, Bd. 2 [New York 1947], S. 478—481. — Bestimmung durch Titration mit Natriumnitrit: JONES, LEE, *Ind. eng. Chem.* 16, 948; *C.* 1924 II, 2604; mit Bromwasser: FRANCIS, HILL, *Am. Soc.* 46, 2504.

Salze und additionelle Verbindungen des o-Toluidins.

Salze mit anorganischen Säuren, N-Metallderivate und Verbindungen mit Metallsalzen und komplexen Säuren.

Hydrofluorid $C_7H_9N + 4\,HF$. Krystalle (aus wäßr. Fluorwasserstoffsäure). Sublimierbar (BERLINER, HANN, *J. phys. Chem.* 32, 1143). — Hydrochloride $C_7H_9N + HCl$ (H 782; E I 374). Krystallisiert rhombisch-pyramidal[1]) aus angewärmter wäßriger oder schwach salzsaurer Lösung beim Abkühlen bis auf ca. 7°; erstarrt aus der Schmelze in rechtwinkligen Tafeln, die rasch in eine stabile Modifikation übergehen (RIES, *Z. Kr.* 58, 346). F: 215°. D^{15}: 1,288. — $C_7H_9N + HCl + H_2O$ (H 782). Monoklin prismatische Krystalle (aus wäßr. Lösung unterhalb 7°) (R., *Z. Kr.* 58, 345). — Hydrobromid $C_7H_9N + HBr$ (H 782). Rhombisch pyramidal. D^{16}: 1,573 (R., *Z. Kr.* 58, 347). — Hydrojodid $C_7H_9N + HI$ (H 782). Rhombisch bipyramidal (aus wäßr. Lösung bei 13°).

[1]) Die H 782 mitgeteilten Angaben über Krystallform beziehen sich auf wasserhaltiges Salz.

D^{16}: 1,813 (R., *Z. Kr.* 58, 348). — Tetrathionat. Krystalle (Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D.R.P. 400192; *C.* **1925** I, 296; *Frdl.* **14**, 1469). — Nitrat (H 782). Krystalle (aus Wasser) (BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 107, 108). — Natrium-o-toluidid. *B.* Aus o-Toluidin und Natriumammonium in flüssigem Ammoniak im Autoklaven bei Zimmertemperatur (PICON, *C. r.* **175**, 1215; *Bl.* [4] **33**, 92). Gelblichweiße Masse. Löslich in Äther und flüssigem Ammoniak. — Über Komplexverbindungen mit Silber vgl. PAWELKA, *Z. El. Ch.* **30**, 185. — $2\,C_7H_9N + BeCl_2$. Rosa Nadeln. Leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in Chloroform, Äther, Essigester und Benzol (FRICKE, RODE, *Z. anorg. Ch.* **152**, 348). — $2\,C_7H_9N + ZnCl_2$ (E I 374). Nadeln (aus Alkohol). F: 234° (DUBSKÝ, RABAS, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 532; *C.* **1929** II, 3018). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol. Zersetzt sich bei 250°. — „o-Toluidin-acetat-N-mercuriacetat" $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 + C_2H_4O_2$. *B.* Beim Verreiben von o-Toluidin mit Quecksilber(II)-acetat in wenig Äther (ALBERT, SCHNEIDER, *A.* **465**, 270). Krystalle. F: 76°. Unbeständig. — „Bis-o-toluidinacetat-N-mercuriacetat" $Hg(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2 + C_2H_4O_2$. *B.* Beim Schütteln von o-Toluidin mit Quecksilber(II)-acetat in Methanol und etwas Eisessig (A., SCH., *A.* **465**, 260, 271). Krystalle. F: 96°. Unbeständig. — Salz der Bis-[4-chlor-brenzcatechin]-borsäure (E II **6**, 787) $C_7H_9N + HB(C_6H_3O_2Cl)_2$. Tafeln (BÖESEKEN, MIJS, *R.* **44**, 759). — $2\,C_7H_9N + H_2SiF_6$. Tafeln (aus Alkohol) (JACOBSON, PRAY, *Am. Soc.* **50**, 3057). — Salz der Antimonylweinsäure. Nadeln (aus Wasser) (BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 108). — $C_7H_9N + BiCl_3 + C_2H_5\cdot CO_2H$. Prismen. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln (VOURNAZOS, *C. r.* **176**, 1558). Zersetzt sich beim Erhitzen über 400° oder beim Behandeln mit Wasser oder Alkohol. — $C_7H_9N + BiBr_3 + CH_3\cdot CO_2H$. Gelbliche Prismen. Zersetzt sich beim Behandeln mit Wasser (V., *Bl.* [4] **33**, 702). — $C_7H_9N + H_2MoO_4 + MoO_3$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser, leicht in Anilin, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln (KRAUSE, KRAUSKOPF, *Am. Soc.* **47**, 1691). — $2\,C_7H_9N + 5\,WO_3 + H_2O$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser, leicht in Anilin, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln (K., K., *Am. Soc.* **47**, 1691); über Wolframate des o-Toluidins vgl. a. SMITH, *Chem. N.* **137**, 218; *C.* **1928** II, 2340. — Verbindung mit Uranyltrisalicylat (vgl. E II **10**, 36) $C_7H_9N + H[UO_2(C_7H_5O_3)_3]$. Hellgelbes Krystallpulver (WEINLAND, HAGER, *Z. anorg. Ch.* **160**, 204). — Verbindung mit Uranyltris-[4-oxy-benzoat] (vgl. E II **10**, 91) $C_7H_9N + H[UO_2(C_7H_5O_3)_3] + 3\,H_2O$. Gelbes Krystallpulver (W., H., *Z. anorg. Ch.* **160**, 202). — $4\,C_7H_9N + H_4[Fe(CN)_6] + 2\,H_2O$ (vgl. H 784). Grüne Tafeln (CUMMING, *Soc.* **123**, 2463). — $2\,C_7H_9N + H_4[Fe(CN)_6] + H_2O$. Hellgrüne Nadeln. Schwer löslich in Wasser (C., *Soc.* **121**, 1293). — $2\,C_7H_9N + H_4[Fe(CN)_6] + 2\,H_2O$. Dunkelgrüne Krystalle. Beständig. Schwer löslich in Wasser (C., *Soc.* **121**, 1293). Wird durch Acetylchlorid bei Raumtemperatur zersetzt. — $C_7H_9N + H_4[Fe(CN)_6] + 3\,C_2H_5\cdot OH$. Hellgrüne Prismen (aus Alkohol). Löslich in Wasser (C., *Soc.* **123**, 2461). — $3\,C_7H_9N + H_3[Fe(CN)_6] + 0{,}5\,C_2H_5\cdot OH$. Hellgelbe Tafeln (aus Alkohol). Löslich in Wasser und Alkohol (C., *Soc.* **125**, 2542). — Jodoplatinat. Prismen (aus Wasser) (BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 109, 110).

Salze und additionelle Verbindungen aus o-Toluidin und organischen Stoffen, die an früheren Stellen dieses Handbuches abgehandelt sind.

Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_7H_9N + C_6H_3O_6N_3$ (H 782). F: 128° (HERTEL, *A.* **451**, 193). — Verbindung mit Triphenylmethan $C_7H_9N + C_{19}H_{16}$ (H 782). Konnte von WEIL, Mitarb. (*B.* **61**, 1294) nicht wieder erhalten werden. — Salz der Butylschwefelsäure $C_7H_9N + C_4H_{10}O_4S$. Krystalle. F: 68,5—69° (POPELIER, *Bl. Soc. chim. Belg.* **35**, 271; *C.* **1927** I, 268). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in Äther. — Salz der Isoamylschwefelsäure $C_7H_9N + C_5H_{12}O_4S$. Krystalle. F: 86—86,5° (P.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in Äther. — o-Toluidinpikrat $C_7H_9N + C_6H_3O_7N_3$ (H 783). Schwach gelb. F: 185° (H., *A.* **451**, 193). — Verbindung mit Guajacol $C_7H_9N + C_7H_8O_2$ (durch thermische Analyse nachgewiesen). F: 24° (PUSCHIN, VAIĆ, *M.* **47**, 531). Gibt ein Eutektikum mit Guajacol (15°; 20 Mol-% o-Toluidin). — Salz der Bis-[4-chlor-brenzcatechin]-borsäure s. o. — Verbindung mit Di-anthrachinonyl-(1)-sulfoxyd. Rote Nadeln, die bei ca. 200° unter Abspaltung von o-Toluidin farblos werden (PERKIN, SEWELL, *Soc.* **123**, 3040). — Verbindung mit Di-anthrachinonyl-(2)-sulfoxyd $C_7H_9N + C_{28}H_{14}O_5S$. Orangefarbene Nadeln (aus o-Toluidin + Benzol). Zerfällt bei 140° oder in siedendem Alkohol sowie in verd. Säuren in die Komponenten (P., S., *Soc.* **123**, 3034, 3038). — o-Toluidin-eisencyanide s. o. — o-Toluidinacetat $C_7H_9N + C_2H_4O_2$ (durch thermische Analyse nachgewiesen). F: 24,8° (O'CONNOR, *Soc.* **125**, 1422). Bildet Eutektika mit Essigsäure (—5,9°; 16,9 Mol-% o-Toluidin) und o-Toluidin (—28,5°; 98,0 Mol-% o-Toluidin). — Dichloracetat $C_7H_9N + C_2H_2O_2Cl_2$ (E I 375). Prismen (aus Alkohol), Nadeln oder Tafeln (aus Wasser). F: 140° (WHEELER, SMITH, *Am. Soc.* **45**, 1996), 132,5° (korr.) (DOUGHTY, *Am. Soc.* **47**, 1097). Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, löst sich in der Hitze in 2 Tln.

Wasser (D., *Am. Soc.* **47**, 1095, 1097). Elektrische Leitfähigkeit in verd. Alkohol: GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* **99**, 149. — Trichloracetate: $C_7H_9N + C_2HO_2Cl_3$. Tafeln (aus Wasser). F: 167—168° (Zers.) (WHEELER, SMITH, *Am. Soc.* **45**, 1997). Löslich in Aceton und Alkohol, sehr leicht löslich in warmem Wasser, unlöslich in Benzol und Ligroin (WH., SM.). — $C_7H_9N + C_2HO_2Cl_3 + H_2O$. Löslichkeit in Wasser bei 15°: 7,2% und bei 54°: 43,3% (FLORENCE, *Bl.* [4] **41**, 1099). — Salz der α.α.β-Trichlor-buttersäure (E I 375). Elektrische Leitfähigkeit in verd. Alkohol: G., *Ph. Ch.* **99**, 149. — 3.5-Dinitro-benzoat. Elektrische Leitfähigkeit in Methanol bei 25°: G., MATHIESEN, *Ph. Ch.* **119**, 454. — Salz der Diglykolsäure $C_7H_9N + C_4H_6O_5$. Nadeln. F: 151° (SIDO, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **31**, 127; *C.* **1921** III, 33). Geht bei der Destillation unter vermindertem Druck in Diglykolsäure-o-tolylimid $O{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-CO}{CH_2-CO}{>}N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ über. — Salicylat (E I 375). Elektrische Leitfähigkeit in Methanol bei 25°: G., M., *Ph. Ch.* **119**, 454. — Verbindungen mit Uranyltrisalicylat und mit Uranyl-tris-[4-oxy-benzoat] s. S. 433. — Salz der Antimonylweinsäure s. S. 433.

Salz der Benzolsulfonsäure $C_7H_9N + C_6H_6O_3S$ (H 783). Nadeln (aus Alkohol). F: 176° (korr.) (KEYWORTH, *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 341 T; *C.* **1925** I, 486; 100 g bei 19° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 20 g. — Salz der 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_7H_9N + C_6H_5O_5NS$. Nadeln (aus Wasser). F: 193° (korr.) (K., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 20 T; *C.* **1927** I, 1437). 100 g bei 15° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 1,93 g; leicht löslich in heißem Alkohol. — Salz der 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) $C_7H_9N + C_7H_7O_5NS$. Cremefarbene Nadeln. F: 253° (korr.; Zers.) (K., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 398 T; *C.* **1927** II, 2597). 100 g bei 15° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,47 g; leicht löslich in heißem Alkohol. — Salz der 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4) $C_7H_9N + C_7H_7O_5NS$. Nadeln. F: 202° (korr.) (K., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 398 T; *C.* **1927** II, 2597). 100 g bei 15° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,88 g; leicht löslich in Alkohol. — α-Naphthalinsulfonat $C_7H_9N + C_{10}H_8O_3S$. Krystalle (aus Wasser). F: 237° (korr.) (FORSTER, K., *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 299 T; *C.* **1924** II, 2582). 100 g bei 15° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,99 g; sehr leicht löslich in heißem Alkohol. — β-Naphthalinsulfonat $C_7H_9N + C_{10}H_8O_3S$. Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 213° (korr.) (F., K.). 100 g bei 16° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,47 g. — Salze von Diisopropyl-naphthalin-sulfonsäuren s. E II **11**, 104, 105. — Salz der Naphthalin-disulfonsäure-(2.6) $2\,C_7H_9N + C_{10}H_8O_6S_2$. Nadeln. F: 338° (korr.; Zers.) (F., K., *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 166 T; *C.* **1924** II, 648). 100 g bei 15° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,78 g. — Salz der Naphthalin-disulfonsäure-(2.7) $2\,C_7H_9N + C_{10}H_8O_6S_2$. Nadeln (aus angesäuertem Wasser). F: 238° (korr.) (F., K.). Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in den anderen organischen Lösungsmitteln; 100 g bei 15° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 6,1 g. Färbt sich an der Luft grün. — Salz der Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) $C_7H_9N + C_{10}H_8O_4S$. Krystalle (aus 0,02 n-Salzsäure). F: 203—204° (korr.) (F., WATSON, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 224 T; *C.* **1927** II, 928). 100 g bei 20° gesättigter Lösung in 1%iger Essigsäure enthalten 1,66 g. — Salz der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(1) $C_7H_9N + C_{10}H_8O_4S$. Cremefarbene Nadeln. F: 178° bis 179° (korr.) (F., K., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 29 T). 100 g bei 18° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,29 g. — Salz der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) $C_7H_9N + C_{10}H_8O_4S$. Nadeln. F: 208° (korr.) (F., K., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 29 T). 100 g bei 17° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,98 g. — Salz der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) $C_7H_9N + C_{10}H_8O_4S$. Bräunliche Nadeln. F: 242° (korr.) (F., K., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 29 T). 100 g bei 18° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,70 g. — Salz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) $2C_7H_9N + C_{10}H_8O_7S_2$. Nadeln. F: 257° (korr.) (F., K., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 29 T). 100 g bei 15° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 1,08 g. — Salz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) $2C_7H_9N + C_{10}H_8O_7S_2$. Nadeln. F: 270—271° (korr.) (F., K., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 29 T). 100 g bei 18° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 4,15 g. — Salz der 1.8-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) $2C_7H_9N + C_{10}H_8O_8S_2$. Bräunlichrote Prismen (aus 0,02 n-Salzsäure). F: 290° (korr.; Zers.) (F., MOSBY, *J. Soc. chem. Ind.* **47**, 159 T; *C.* **1928** II, 768). Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Wasser. — Salz der [d-Campher]-sulfonsäure-(3) $C_7H_9N + C_{10}H_{16}O_4S$. Krystalle mit 1 $CHCl_3$ (aus Chloroform). $[\alpha]_{546,1}$: +74,0° (Wasser; c = 0,6), +63,9° (Chloroform; c = 1) (FRÈREJACQUE, *A. ch.* [10] **14**, 169). — Salz der 1-Methylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(5) $C_7H_9N + C_{15}H_{10}O_5S_2$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 285—290° (REID, MACKALL, MILLER, *Am. Soc.* **43**, 2112). Unlöslich. — Salz der 1-Äthylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(5) $C_7H_9N + C_{16}H_{12}O_5S_2$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 264—274° (R., M., M.). Unlöslich. — Salz der 1-Propylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(5) $C_7H_9N + C_{17}H_{14}O_5S_2$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 255—257° (R., M., M.). — Salz der 1-Butylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(5) $C_7H_9N + C_{18}H_{16}O_5S_2$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 234—237° (R., M., M.). — Salz der 1-Isoamylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(5) $C_7H_9N + C_{19}H_{18}O_5S_2$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 250—254° (R., M., M.). — Salz der 1-Methylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(8) $C_7H_9N + C_{15}H_{10}O_5S_2$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 255° (R., M., M., *Am. Soc.* **43**, 2115). — Salz der 1-Äthylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(8) $C_7H_9N + C_{16}H_{12}O_5S_2$. Gelbe

Nadeln. Zersetzt sich bei 260° (R., M., M.). — Salz der 1-Propylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(8) $C_7H_9N + C_{17}H_{14}O_5S_2$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 260° (R., M., M.). — Salz der 1-Butylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(8) $C_7H_9N + C_{18}H_{16}O_5S_2$. Orangefarbene Nadeln. Zersetzt sich bei 260° (R., M., M.). — Saures Salz der 2-Sulfo-zimtsäure $C_7H_9N + C_9H_8O_5S$. Tafeln (aus Wasser). F: 234—235° (Zers.) (MOORE, TUCKER, *Am. Soc.* **49**, 265). — Salz der Phenylsulfamidsäure $C_7H_9N + C_6H_5\cdot NH\cdot SO_3H$ (H 783). Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 200—210° (POPELIER, *Bl. Soc. chim. Belg.* **35** [1926], 274, 275). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Anilin, unlöslich in Äther und Alkohol. — Verbindung mit 4-Nitroso-dimethylanilin $C_7H_9N + 2\,C_8H_{10}ON_2$. F: 72° (VAN HASSELT, D.R.P. 325306; *C.* **1920** IV, 648). Kann als Vulkanisationsbeschleuniger dienen. — Verbindung mit Methylpikrylnitramin (Tetryl) $C_7H_9N + C_7H_5O_8N_5$. Hellrote Krystalle. F: 63° (JAMES, JONES, LEWIS, *Soc.* **117**, 1276). Zersetzt sich an der Luft und beim Umkrystallisieren unter Abscheidung von Methylpikrylnitramin. [BEHRLE]

Funktionelle Derivate des o-Toluidins.

Kupplungsprodukte aus o-Toluidin und Oxy-Verbindungen.

Methyl-o-toluidin $C_8H_{11}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_3$ (H 784; E I 375). *B.* Neben o.o'-Azotoluol bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf 2-Nitro-toluol in Äther (HEPWORTH, *Soc.* **117**, 1011). — D_4^{20}: 0,9769; n_α^{20}: 1,5585; n_D^{20}: 1,5649; n_β^{20}: 1,5815 (LEY, PFEIFFER, *B.* **54**, 376). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: L., PF., *B.* **54**, 375; SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* **119**, 741. — Reaktion mit α-Brom-propionaldehyd-diäthylacetal: RÄTH, *B.* **57**, 555; vgl. MEISENHEIMER, STOTZ, *B.* **58**, 2332.

Dimethyl-o-toluidin $C_9H_{13}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ (H 785; E I 376). *B.* Durch Kochen von o-Tolyliminodiessigsäure (S. 449) mit Eisensulfat und verd. Schwefelsäure (KALLE & Co., D.R.P. 375463; *C.* **1924** I, 966; *Frdl.* **14**, 400). — E: —61,3° (TIMMERMANS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **30**, 70; *C.* **1921** III, 289). Kp_{30}: 93° (TI.). D_4^{20}: 0,9287; n_α^{20}: 1,5203; n_D^{20}: 1,5255; n_β^{20}: 1,5387; n_γ^{20}: 1,5503 (LEY, PFEIFFER, *B.* **54**, 376). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol und alkoh. Salzsäure: LEY, PF., *B.* **54**, 365. Einfluß auf die Löslichkeit von 1.3.5-Trinitro-benzol in Chloroform: LEY, GRAU, *B.* **58**, 1766, 1775. Bildet azeotrope Gemische mit Glykol (Kp_{760}: 169,3°; 77% Dimethyl-o-toluidin), Acetamid (Kp_{760}: 177,95°; 83,5% Dimethyl-o-toluidin), Phenol (Kp_{760}: 180,6°; 30,5% Dimethyl-o-toluidin), o-Kresol (Kp_{760}: 185,25°; ca. 95% Dimethyl-o-toluidin) und Anilin (Kp_{760}: 180,55°; 48,5% Dimethyl-o-toluidin) (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* [B] **49** [1929], 18, 23, 24, 112; vgl. *R.* **47**, 17). Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b in Wasser bei 25°: $1,08 \times 10^{-8}$ (aus Leitfähigkeitsmessungen berechnet) (LEY, GRAU, *B.* **58**, 1773).

Liefert beim Kochen mit Tetranitromethan und Pyridin in Alkohol Methyl-o-tolyl-nitrosamin (SCHMIDT, FISCHER, *B.* **53**, 1539; D.R.P. 343249; *C.* **1922** II, 202; *Frdl.* **13**, 235). Gibt beim Erhitzen mit Benzoesäure und Phosphorpentoxyd auf 180—205° Benzoesäure-[methyl-o-toluidid] (S. 441) (MEISENHEIMER, v. BUDKEWICZ, KANANOW, *A.* **423**, 83; vgl. FISCHER, *A.* **206** [1881], 91). Beim Erhitzen mit Benzanilid und Phosphoroxychlorid auf 160° entsteht N-Methyl-N'-phenyl-N-o-tolyl-benzamidin (S. 441) (MEI., v. BU., K., *A.* **423**, 80, 85).

E I 376, Z. 32—31 v. u. statt „o-Toluidin-carbonsäure-(x)-[methyl-o-toluidid]" lies „Dimethyl-o-toluidin-carbonsäure-(x)-[methyl-o-toluidid]".

Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_9H_{13}N + C_6H_3O_6N_3$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen der Komponenten in Chloroform (LEY, PFEIFFER, *B.* **54**, 376; vgl. L., GRAU, *B.* **58**, 1766 Anm.). Nicht rein erhalten. Gelbbraune Tafeln. F: ca. 113° (L., PF.). Löst sich in Chloroform unter weitgehender Dissoziation mit orangegelber Farbe; Lichtabsorption dieser Lösung: L., PF., *B.* **54**, 369; L., G., *B.* **58**, 1770, 1773. Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform: L., G., *B.* **58**, 1772. — Acetat. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser: L., G., *B.* **58**, 1774.

Äthyl-o-toluidin $C_9H_{13}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_2H_5$ (H 786; E I 377). *B.* Bei der Einw. von Äthylbromid auf die Natriumverbindung des o-Toluidins in Äther bei Raumtemperatur (PICON, *C. r.* **175**, 1215; *Bl.* [4] **33**, 92). Beim Erhitzen von o-Toluidin mit p-Toluolsulfonsäure-äthylester auf 175—185° (FINZI, *Ann. Chim. applic.* **15**, 48; *C.* **1925** I, 2491). Durch Umsetzung von o-Toluidin mit Acetaldehyd und schwefliger Säure in wäßr. Lösung und anschließendes Kochen mit Zinkstaub (Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D.R.P. 376013; *C.* **1924** I, 1102; *Frdl.* **14**, 398). Durch Reduktion von Äthyl-o-tolyl-nitrosamin mit Schwefeldioxyd in heißer verdünnter Schwefelsäure (AGFA, D.R.P. 377589; *C.* **1924** I, 964; *Frdl.* **14**, 399). Neben o.o'-Azotoluol bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf 2-Nitro-toluol in Äther (HEPWORTH, *Soc.* **117**, 1011). — Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung: FRANCIS, *Am. Soc.* **47**,

2594; 48, 1634. Gibt bei längerem Erwärmen mit Dischwefeldichlorid in Solventnaphtha, Xylol oder Ligroin auf 70—100° eine Verbindung, der wahrscheinlich Formel I bzw. II (Syst. Nr. 4401) zukommt[1]) (CASSELLA & Co., D.R.P. 367345; *Frdl.* 14, 914).

Diäthyl-o-toluidin $C_{11}H_{17}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$ (H 786). *B.* Neben beträchtlichen Mengen acetylierbarer Basen bei 8-stdg. Erhitzen von o-Toluidinhydrochlorid mit 10 Mol Alkohol im Autoklaven auf 175°, am besten in Gegenwart von Kupfer(II)-chlorid, Calciumchlorid und Natriumbromid (HILL, DONLEAVY, *J. ind. eng. Chem.* 13, 506; *C.* 1922 I, 18; vgl. VAN ROMBURGH, *R.* 3 [1884], 402). — Gibt beim Kochen mit Tetranitromethan und Pyridin in Alkohol Äthyl-o-tolyl-nitrosamin (SCHMIDT, FISCHER, *B.* 53, 1540).

Butyl-o-toluidin $C_{11}H_{17}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$ (E I 377). *B.* Als Hauptprodukt beim Erhitzen von o-Toluidinhydrochlorid mit 10 Mol Butylalkohol auf 175—180° (HILL, DONLEAVY, *J. ind. eng. Chem.* 13 [1921], 508).

Dibutyl-o-toluidin $C_{15}H_{25}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N([CH_2]_3 \cdot CH_3)_2$. *B.* Neben anderen Produkten bei 8-stdg. Erhitzen von o-Toluidinhydrochlorid mit 10 Mol Butylalkohol in Gegenwart von Natriumbromid, Calciumchlorid und Kupfer(II)-chlorid im Autoklaven auf 175—180° (HILL, DONLEAVY, *J. ind. eng. Chem.* 13, 508; *C.* 1922 I, 19). — Kp_{755}: 256—258°.

sek. Butyl-o-toluidin $C_{11}H_{17}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus o-Toluidin und 2-Chlor-butan (I. G. Farbenind., D.R.P. 490377; *Frdl.* 16, 828). — Gibt bei der Kondensation mit Benzaldehyd-disulfonsäure-(2.4) in schwefelsaurer Lösung und nachfolgenden Oxydation mit Dichromat einen blauen Triphenylmethanfarbstoff.

Cyclopentyl-o-toluidin, o-Toluidino-cyclopentan $C_{12}H_{17}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot HC\langle\begin{smallmatrix}CH_2 \cdot CH_2\\ CH_2 \cdot CH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Beim Kochen von Cyclopentylbromid mit o-Toluidin (LOEVENICH, Mitarb., *B.* 62, 3087, 3094). — Kp_{12}: 142,5—143,5°. — $C_{12}H_{17}N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). — $2C_{12}H_{17}N + H_2SO_4$ Sehr hygroskopische Blättchen (aus Alkohol).

Cyclohexyl-o-toluidin, o-Toluidino-cyclohexan $C_{13}H_{19}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_{11}$. *B.* Beim Erhitzen von Cyclohexylbromid mit o-Toluidin auf 140—150° (BUSCH, GEBELEIN, *J. pr.* [2] 115, 115, 121) oder auf 160° (BUCHERER, FISCHBECK, *J. pr.* [2] 140 [1934], 76). — Gelbliches Öl von scharfem Geschmack. Erstarrt nicht bei —15°; Kp: ca. 300° (Zers.); Kp_{50}: 230°; mit Wasserdampf schwer flüchtig (BUSCH, G.). — Das Hydrochlorid liefert mit konz. Salpetersäure bei Raumtemperatur 3.5-Dinitro-2-cyclohexylamino-toluol und wenig 3.4.5(oder 3.5.6)-Trinitro-2-cyclohexylamino-toluol, das in der Wärme als einziges Reaktionsprodukt erhalten wird (BUSCH, G.). — Hydrochlorid $C_{13}H_{19}N + HCl$. Blättchen (aus Wasser + verd. Salzsäure); F: 208°; leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig (BUSCH, G.). Krystalle (aus Kochsalz-Lösung); F: 126° (BUCH., F.). — Perchlorat. Blättchen (aus Wasser). F: 184° (BUSCH, G.).

Äthyl-cyclohexyl-o-toluidin $C_{15}H_{23}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_{11}$. *B.* Aus Äthyl-o-toluidin und Cyclohexanol in Gegenwart von Zinkchlorid bei 250° (AGFA, D.R.P. 382714; *C.* 1924 I, 1592; *Frdl.* 14, 346). — Öl. Kp_{22}: 175°.

Cycloheptyl-o-toluidin, o-Toluidino-cycloheptan $C_{14}H_{21}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot HC\langle\begin{smallmatrix}CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2\\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Beim Kochen von Cycloheptylbromid mit o-Toluidin (LOEVENICH, Mitarb., *B.* 62, 3087, 3103). — Kp_{11}: 169—170°.

[3-Methyl-cyclohexyl]-o-toluidin $C_{14}H_{21}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3-Brom-1-methyl-cyclohexan mit o-Toluidin (LOEVENICH, Mitarb., *B.* 62, 3087, 3100). — Kp_{12}: 161,5—162°.

Phenyl-o-toluidin, 2-Methyl-diphenylamin $C_{13}H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 787). *B.* Aus Anilin-natrium und 2-Chlor-toluol oder aus o-Toluidin-natrium und Chlorbenzol beim Erhitzen in Gegenwart von Kupferpulver im Rohr auf 250—300° (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 448949; *Frdl.* 15, 233). Durch Verseifung von N-Phenyl-acet-o-toluidid (WESTON, ADKINS, *Am. Soc.* 50, 861, 864) oder von N-Phenyl-benz-o-toluidid (GIBSON, JOHNSON, *Soc.* 1929, 2748) mit alkoholischer oder wäßriger Kalilauge. Neben anderen Produkten bei der Umsetzung von 2-Nitro-toluol mit überschüssigem Phenylmagnesiumbromid in Äther unter Kühlung mit Wasser (GILMAN, MCCRACKEN, *Am. Soc.* 51, 826). — Kp: 304—305° (korr.) (W., A.); Kp_{22}: 175—177° (GIB., J.). — Gibt beim Kochen mit Arsentrichlorid in o-Dichlor-benzol 10-Chlor-1-methyl-5.10-dihydro-phenarsazin (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 4720) (GIB., J.).

[1]) Zur Formulierung vgl. S. 55 Anm.

[2-Nitro-phenyl]-o-toluidin, 2'-Nitro-2-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Bei 20-stdg. Erhitzen von 2-Chlor-1-nitro-benzol mit o-Toluidin und Natriumacetat auf 220—240° (McCombie, Scarborough, Waters, *Soc.* **1928**, 355). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 76°.

Pikryl-o-toluidin, 2'.4'.6'-Trinitro-2-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{10}O_6N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$ (H 787; E I 377). Zur Bildung aus o-Toluidin und Pikrylchlorid vgl. Kehrmann, Ramm, Schmajewski, *Helv.* **4**, 540. — Unlöslich in Wasser.

Di-o-tolyl-amin, 2.2'-Dimethyl-diphenylamin $C_{14}H_{15}N = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2NH$ (H 787; E I 377). *B.* Beim Erhitzen von o-Toluidin-natrium mit 2-Chlor-toluol in Gegenwart von Kupferpulver im Rohr auf 250—300° (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 448949; *Frdl.* **15**, 233).

[β-Oxy-äthyl]-o-toluidin, β-o-Toluidino-äthylalkohol $C_9H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (H 787; E I 377). *B.* Beim Erhitzen von o-Tolyl-carbamidsäure-[β-chlor-äthylester] mit 5 Mol 20%iger wäßriger oder besser alkoholischer Alkalilauge (Adams, Segur, *Am. Soc.* **45**, 789). — *Darst.* Durch mehrstündiges Erhitzen von 2 Mol o-Toluidin mit 1 Mol Glykolchlorhydrin (vgl. H 787) ohne Lösungsmittel auf 120—130° (Dains, Mitarb., *Am. Soc.* **44**, 2639). — Kp_{12}: 172° (D., Mitarb.); Kp_3: 145—150° (A., S.). D_{20}^{25}: 1,0962; n_D^{20}: 1,5675 (A., S.).

[β-Phenoxy-äthyl]-o-toluidin $C_{15}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von o-Toluidin mit p-Toluolsulfonsäure-[β-phenoxy-äthylester] und Sodalösung auf dem Wasserbad (Peacock, Bhattacharya, Rao, *Soc.* **1929**, 1926). — Krystalle (aus Alkohol oder Petroläther). F: 64°.

β-o-Toluidino-äthylschwefelsäure $C_9H_{13}O_4NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_3H$. *B.* Man versetzt eine Lösung von [β-Oxy-äthyl]-o-toluidin in Tetrachloräthan unter Kühlen und Rühren allmählich mit Chlorsulfonsäure (Saunders, *Soc.* **121**, 2673). — Blättchen. F: 203°.

[γ-Oxy-propyl]-o-toluidin, γ-o-Toluidino-propylalkohol $C_{10}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von o-Tolyl-carbamidsäure-[γ-chlor-propylester] mit 4 Mol alkoh. Kalilauge (Pierce, Adams, *Am. Soc.* **45**, 794). — Strohgelbes Öl. Kp_3: 164°. D_{20}^{20}: 1,055. n_D^{20}: 1,560. — Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Dunkelfärbung.

Kupplungsprodukte aus o-Toluidin und Oxo-Verbindungen.

o-Toluidino-methansulfinsäure $C_8H_{11}O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot SO_2H$ (H 788, Z. 5 v. o.; E I 378). Beim Sättigen einer alkoh. Lösung des Natriumsalzes mit Schwefelwasserstoff entsteht eine nicht näher untersuchte, bei ca. 97° schmelzende Substanz (Höchster Farbw., D.R.P. 386615; *C.* **1924** I, 2631; *Frdl.* **14**, 1335).

o-Tolylisocyanid, o-Tolylcarbylamin, o-Toluisonitril $C_8H_7N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C$ (H 788). Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel geringe Mengen Methyl-o-toluidin (?) (Rupe, Glenz, *Helv.* **5**, 938).

[2.4.6-Trinitro-α-oxy-benzyl]-o-toluidin, „2.4.6-Trinitro-benzaldehyd-o-toluidin" $C_{14}H_{12}O_7N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-benzaldehyd und o-Toluidin in siedendem, ca. 90%igem Alkohol (Lowy, Balz, *Am. Soc.* **43**, 344). — Rötlich. F: 106°. Löslich in Alkohol und Chloroform. — Zerfällt beim Aufbewahren in o-Toluidin und 2.4.6-Trinitro-benzaldehyd. Geht beim Erwärmen oder beim Behandeln mit Eisessig in [2.4.6-Trinitro-benzyliden]-o-toluidin (?) über.

Benzyliden-o-toluidin, Benzaldehyd-o-tolylimid $C_{14}H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ (H 788; E I 378). Kp: 314° (v. Auwers, Ottens, *B.* **57**, 447), 313—314° (Mailhe, *Bl.* [4] **35**, 380). $D_4^{15,5}$: 1,0455; $n_\alpha^{15,5}$: 1,6263; $n_{587,56}^{15,5}$: 1,6371; $n_\beta^{15,5}$: 1,6668 (v. Au., O., *B.* **57**, 458). — Beim Überleiten des Dampfes über Nickel bei 420—430° entstehen Toluol, Benzol, o-Toluidin und wenig Benzonitril (Mailhe, *Bl.* [4] **27**, 232; *A. ch.* [9] **13**, 198). Wird durch Wasserdampf beim Überleiten über Thoriumoxyd bei 400° in Benzaldehyd und o-Toluidin gespalten; ersetzt man Wasserdampf durch Methanol oder Alkohol, so entsteht außerdem Dimethyl- bzw. Diäthyl-o-toluidin; Propylalkohol bewirkt keine Alkylierung (M., *Bl.* [4] **35**, 380, 381). Die Hydrierung zu Benzyl-o-toluidin in Gegenwart von Nickel (E I 378) erfolgt schon bei 180° (M., *C. r.* **172**, 281; *Bl.* [4] **29**, 107). Liefert mit Kaliumcyanat in kaltem Eisessig polymeren Benzyliden-bis-[ω-o-tolyl-harnstoff] (S. 444) (Lange, *Am. Soc.* **48**, 2443). — Pikrat. Blaßgelb. F: 203—205° (Zers.) (Wayne, Cohen, *Soc.* **127**, 455).

[4-Nitro-benzyliden]-o-toluidin, 4-Nitro-benzaldehyd-o-tolylimid $C_{14}H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzaldehyd und o-Toluidin in siedendem Alkohol (Lowy, King, *Am. Soc.* **43**, 627). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 89°. Löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol, Eisessig und Aceton, unlöslich in Wasser.

[2.4.6-Trinitro-benzyliden]-o-toluidin, 2.4.6-Trinitro-benzaldehyd-o-tolylimid $C_{14}H_{10}O_6N_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_2(NO_2)_3$ [1]). *B.* Beim Erwärmen von 2.4.6-Trinitro-benzaldehyd mit o-Toluidin in Eisessig oder Alkohol auf dem Wasserbad (LOWY, BALZ, *Am. Soc.* **48**, 345). — Gelbe, lichtempfindliche Krystalle (aus Eisessig oder Chloroform); F: 177° (L., B.). Krystalle (aus Aceton); F: 197—198° (Zers.) (RADULESCU, Mitarb., *Bulet. Soc. chim. România* **20**, 49; *C.* **1940** I, 1819, 1820).

Benzaldoxim-N-o-tolyläther, N-o-Tolyl-isobenzaldoxim $C_{14}H_{13}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(:O):CH\cdot C_6H_5$ s. H **27**, 24.

2.4-Dinitro-benzaldoxim-N-o-tolyläther $C_{14}H_{11}O_5N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(:O):CH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 2-Nitroso-toluol und 2.4-Dinitro-benzylchlorid in alkoh. Kalilauge (BARROW, GRIFFITHS, BLOOM, *Soc.* **121**, 1715). — Blaßgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 225°.

[α-Phenyl-äthyliden]-o-toluidin, Acetophenon-o-tolylimid $C_{15}H_{15}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Acetophenon und o-Toluidin in Gegenwart von Zinkchlorid bei 170° bis 180° (BOGERT, HERRERA, *Am. Soc.* **45**, 240). — Hellgelbes Öl. Kp_{57}: 210—220° (B., H.). — Bräunt sich an der Luft (B., H.). Liefert bei längerem Erhitzen mit Schwefel auf 220—240° 2.4-Diphenyl-thiophen (B., H.); reagiert analog mit Selen unter Bildung von 2.4-Diphenyl-selenophen (B., H.; B., ANDERSEN, *Am. Soc.* 48, 226).

1.5-Dichlor-anthron-(9)-o-tolylimid bzw. **1.5-Dichlor-9-o-toluidino-anthracen** $C_{21}H_{15}NCl_2$, Formel I bzw. II. *B.* Bei kurzem Kochen von [1.5-Dichlor-9.10-dihydro-anthrylen-(9.10)]-bis-pyridiniumbromid mit o-Toluidin (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *R.* 44, 823). — Gelbe Nadeln (aus Methyläthylketon + verd. Alkohol). F: 189°.

Glutacondialdehyd-bis-o-tolylimid bzw. **1-o-Toluidino-pentadien-(1.3)-al-(5)-o-tolylimid** $C_{19}H_{20}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bzw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (H 789). — Hydrochlorid $C_{19}H_{20}N_2+HCl$. F: 158° (SHIMIDZU, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, Nr. 542, S. 46; *C.* **1927** II, 258). — Hydrobromide: α-Form $C_{19}H_{20}N_2+HBr$. F: 180°. — β-Form $C_{19}H_{20}N_2+HBr+2H_2O$. F: 162°; verliert im Vakuum Wasser und schmilzt dann bei 160°.

1-o-Tolylimino-1.2-dibenzoyl-äthan bzw. **α-o-Toluidino-α.β-dibenzoyl-äthylen** $C_{23}H_{19}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ bzw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(CO\cdot C_6H_5):CH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dibenzoyl-acetylen und o-Toluidin in Benzol (DUPONT, *Bl.* [4] **41**, 1168). — Gelber krystallinischer Niederschlag.

Anthrachinon-aldehyd-(2)-o-tolylimid $C_{22}H_{15}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Durch Erhitzen von Anthrachinon-aldehyd-(2) mit o-Toluidin ohne Lösungsmittel oder in Eisessig, Nitrobenzol oder Naphthalin (CASSELLA & Co., D.R.P. 376815; *Frdl.* **14**, 865). — Grünlichgelbe Krystalle. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb. — Liefert beim Erhitzen mit Schwefel und etwas Jod in Naphthalin auf 210—220° einen gelben Küpenfarbstoff. Färbt Baumwolle aus olivfarbener Küpe schwach grünlichgelb.

Kupplungsprodukte aus o-Toluidin und Oxy-oxo-Verbindungen.

Salicyliden-o-toluidin, Salicylaldehyd-o-tolylimid $C_{14}H_{13}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ (H 790). Photoelektrisches Verhalten im ultravioletten Licht: GALLAGHER, *Bl.* [4] **29**, 969.

Salicylaldoxim-N-o-tolyläther, N-o-Tolyl-isosalicylaldoxim $C_{14}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(:O):CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ s. H **27**, 104.

3.5-Dibrom-salicylaldehyd-o-tolylimid $C_{14}H_{11}ONBr_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von 3.5-Dibrom-salicylaldehyd mit o-Toluidin (BREWSTER, *Am. Soc.* **46**, 2465). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 120—121°. Löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Äther und Ligroin.

5-Chlor-vanillin-o-tolylimid $C_{15}H_{14}O_2NCl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_2Cl(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Chlor-vanillin und o-Toluidin in siedendem Alkohol (HANN, JAMIESON, REID, *Am. Soc.* **51**, 2587). — Krystallines Pulver (aus Alkohol). F: 115° (korr.).

5-Jod-vanillin-o-tolylimid $C_{15}H_{14}O_2NI = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_2I(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (HANN, *J. Washington Acad.* **14**, 83; *C.* **1924** I, 2110). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Gibt beim Zerreiben ein dunkelgelbes Pulver. F: 120—121° (Zers.).

---

[1]) Die Konstitution dieser Verbindung ist unsicher; vgl. die Formulierung der von LOWY, BALZ als 2.4.6-Trinitro-benzaldehyd-anil angesehenen Verbindung (S. 114).

6-Nitro-veratrumaldehyd-o-tolylimid $C_{16}H_{16}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 6-Nitro-veratrumaldehyd und o-Toluidin bei 130—160° (RILLIET, *Helv.* 5, 548). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 123°. Bräunt sich an der Luft. Leicht löslich in Benzol, Essigester, Aceton und Chloroform, schwerer in Äther, schwer in Alkohol und Ligroin.

Semicarbazon des 2-[α-o-Toluidino-α-semicarbazino-propionyl]-p-kresols $C_{19}H_{25}O_3N_7$, Formel I. *B.* Durch mehrtägige Einw. von Semicarbazidhydrochlorid und Natriumacetat auf 2-o-Toluidino-2.5-dimethyl-cumaranon-(3) (Syst. Nr. 2643) in wäßr. Alkohol bei 40—50° (v. AUWERS, LORENZ, *B.* 59, 2632). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 219°.

I. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH$ / $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NH$ > $C(CH_3) \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C_6H_3(CH_3)(OH)$

II. NH, OH, $N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Naphthalinring)

III. NH, :O, $NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Naphthalinring)

2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(1)-o-tolylimid-(4) bzw. **4-o-Toluidino-naphthochinon-(1.2)-imid-(1)** $C_{17}H_{14}ON_2$, Formel II bzw. III. *B.* Durch Oxydation von Gemischen aus 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) und o-Toluidin in verd. Sodalösung mit Luft (LANTZ, WAHL, *Bl.* [4] 45, 751). — Braune Krystalle (aus Xylol). F: 229—230° (Zers.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe.

Embelin-mono-o-tolylimid, „o-Toluidinoembeliasäure" $C_{24}H_{33}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N: C_6HO(OH)_2 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$. *B.* Bei 5—10 Min. langem Kochen von Embelin (E II 8, 452) mit o-Toluidin in Eisessig (HEFFTER, FEUERSTEIN, *Ar.* 238 [1900], 20). — Schwarzblaue Nadeln. F: 130°.

Embelin-di-o-tolylimid, „Di-o-toluidinoembelin" $C_{31}H_{40}O_2N_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:)_2C_6H(OH)_2 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$. *B.* Bei 15 Min. langem Kochen von Embelin mit ca. 2 Mol o-Toluidin (KAUL, RAY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* 6, 582; *C.* 1930 I, 395). — Bronzeglänzende Blättchen (aus Pyridin). F: 144—145°.

Kupplungsprodukte aus o-Toluidin und Mono- und Poly-carbonsäuren.

Ameisensäure-o-toluidid, Form-o-toluidid, Formyl-o-toluidin $C_8H_9ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CHO$ (H 791; E I 379). *Darst.* Man kocht o-Toluidin $1^1/_2$ Stdn. mit überschüssiger wasserfreier Ameisensäure (vgl. H 791) unter Abdestillieren des gebildeten Wassers (MOTYLEWSKI, *Bl. Acad. polon.* [A] 1926, 95; *C.* 1926 II, 392). — D_4^{55}: 1,086 (MCBAIN, HARVEY, SMITH, *J. phys. Chem.* 30, 314). Viscosität bei 55°: 0,1291 g/cmsec (McB., H., S.). — Form-o-toluidid gibt beim Leiten des Dampfes über Aluminiumoxyd bei 400° o-Toluidin, Kohlenoxyd und geringe Mengen o-Tolunitril (MAILHE, *C. r.* 176, 691), beim Leiten über fein verteiltes Nickel bei 400° o-Toluidin, N.N'-Di-o-tolyl-harnstoff und Kohlenoxyd (MAI.), beim Leiten über Silicagel bei 450° o-Tolunitril und geringe Mengen Indol (I. G. Farbenind., D.R.P. 482943; *Frdl.* 16, 699). Bei allmählichem Erhitzen von Form-o-toluidid mit 2,5 Tln. Natriumamid in hochsiedenden Lösungsmitteln in Gegenwart von Sand oder Kieselgur, zuletzt bis 250°, bildet sich Indol (VERLEY, *Bl.* [4] 35, 1040). Gibt mit 0,5 Mol Formaldehyd in verd. Natronlauge bei 50—60° N-Formyl-[methylen-di-o-toluidin] und Ameisensäure (REISSERT, HÄNDELER, *B.* 57, 993).

Ameisensäure-[äthyl-o-toluidid], N-Äthyl-form-o-toluidid $C_{10}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot CHO$. *B.* Beim Kochen von Äthyl-o-toluidin mit Ameisensäure (MAILHE, *C. r.* 176, 905). — Kp: 272°. — Beim Leiten des Dampfes über fein verteiltes Nickel bei 410° entstehen N.N'-Diäthyl-N.N'-di-o-tolyl-harnstoff, Äthyl-o-toluidin, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und wenig Äthylen.

N-Formyl-[methylen-di-o-toluidin] $C_{16}H_{18}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CHO) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Form-o-toluidid mit 0,5 Mol Formaldehyd in verd. Natronlauge auf 50—60° (REISSERT, HÄNDELER, *B.* 57, 993). — Nadeln (aus Alkohol). F: 108—109°. Leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwerer in Benzol, unlöslich in Wasser.

Essigsäure-o-toluidid, Acet-o-toluidid, Acetyl-o-toluidin $C_9H_{11}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 792; E I 379). Zur Bildung durch Erhitzen von o-Toluidin mit Eisessig (H 792) vgl. SAKELLARIOS, *B.* 60, 219. — F: 112° (unkorr.) (ELLINGER, *H.* 111, 113), 110—111° (LEULIER, *Bl.* [4] 35, 1328). Kp_{32}: 194°; Kp_{21}: 184°; Kp_{14}: 176° (GIBSON, JOHNSON, *Soc.* 1929, 1243). Löslich in 210 Tln. kaltem Wasser (E.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b in Wasser bei 55°[1]): $1,38 \times 10^{-12}$ (aus der Geschwindigkeit der Rohrzuckerinversion) (ARNALL, *Soc.* 117, 837).

Acet-o-toluidid zersetzt sich beim Leiten des Dampfes über Nickel bei 400° unter Bildung von o-Toluidin, Methan, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Wasserstoff (MAILHE, *C. r.* 176, 1718).

[1]) Umgerechnet für k_W bei 55°: $7,3 \times 10^{-14}$.

Umwandlung in 2-Methyl-indol (vgl. E I 379) erfolgt auch beim Erhitzen mit Natriumamid bis auf 250°, wobei o-Toluidin als Nebenprodukt auftritt (VERLEY, *Bl.* [4] **35**, 1039), und beim Erhitzen mit Natrium und Natriumamid in Dimethylanilin, Diäthylanilin oder Naphthalin auf 205° (I. G. Farbenind., D.R.P. 479283; *C.* **1929** II, 1348; *Frdl.* **16**, 555). Acet-o-toluidid gibt bei der Hydrierung an kolloidalem Platin bei 70—80° und 3 Atm. Druck in neutraler wäßrig-alkoholischer Lösung trans-2-Acetamino-1-methyl-cyclohexan (S. 15), in saurer Lösung cis-2-Acetamino-1-methyl-cyclohexan (S. 16) (SKITA, *B.* **56**, 1018; vgl. **58**, 1253).

Bei der Einw. von Chlor (vgl. H 792) in Gegenwart von Chlorwasserstoff in 40%iger Essigsäure bei 18° verhalten sich die Geschwindigkeiten der Chlorierung am Stickstoff und im Kern wie 1:10 (ORTON, SOPER, WILLIAMS, *Soc.* **1928**, 1000). Gibt beim Behandeln mit 2,3%igem Wasserstoffperoxyd und bei 0° gesättigter Salzsäure geringe Mengen 5-Chlor-2-acetamino-toluol; bei Anwendung von hochkonzentrierter Bromwasserstoffsäure bildet sich 5-Brom-2-acetamino-toluol (LEULIER, *Bl.* [4] **35**, 1328, 1329). Relative Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung: FRANCIS, *Am. Soc.* 48, 1632. Acet-o-toluidid gibt beim Eintragen in Salpetersäure (D: 1,42) (vgl. H 790; E I 380) unterhalb 20° und vorsichtigen Erwärmen auf 40—50° 5-Nitro-2-acetamino-toluol und sehr geringe Mengen 3-Nitro-2-acetamino-toluol (PAGE, HEASMAN, *Soc.* **123**, 3238). Bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,505) in Eisessig entstehen 3- und 5-Nitro-2-acetamino-toluol im Verhältnis 59 : 39; dieses Verhältnis wird durch Ammoniumnitrat zugunsten der 5-Nitro-Verbindung, durch Acetanhydrid zugunsten der 3-Nitro-Verbindung verschoben (FRANZEN, ENGEL, *J. pr.* [2] **102**, 173).

Acet-o-toluidid gibt beim Erhitzen mit Brombenzol in Gegenwart von Kupferpulver und Kaliumcarbonat N-Phenyl-N-acetyl-o-toluidin (WESTON, ADKINS, *Am. Soc.* **50**, 864). Beim Leiten der Dämpfe von Acet-o-toluidid und Methanol oder Alkohol über Aluminiumoxyd bei 360—380° entstehen o-Toluidin und Methyl- bzw. Äthyl-o-toluidin (MAILHE, *Bl.* [4] **33**, 83).

Pharmakologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 830.

N-Phenyl-N'-o-tolyl-acetamidin $C_{15}H_{16}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(CH_3):N\cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Form. *B.* Durch Erhitzen von Acetanilid und o-Toluidin mit Phosphortrichlorid auf 110—120° (SEN, RAY, *Soc.* **1926**, 647). Durch Kochen von Acetanilid und o-Toluidin-sulfat mit Phosphoroxychlorid in Benzol (BECKER, *Roczniki Chem.* 8, 242; *C.* **1929** I, 3090; *Chem. Abstr.* **22** [1928], 4461). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 138° (S., R.), 141,5° (B.). — Hydrochlorid. Bitter schmeckende Prismen (aus Benzol). F: 154—156° (Zers.) (B.). Löslich in Wasser, Methanol, Alkohol, Aceton und Chloroform, schwer löslich in heißem Benzol und Ligroin. Die Lösung in Wasser gibt mit Alkaloid-Reagenzien Niederschläge.

N-[4-Brom-phenyl]-N'-o-tolyl-acetamidin $C_{15}H_{15}N_2Br = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(CH_3):N\cdot C_6H_4Br$ bzw. desmotrope Form. *B.* Durch Erhitzen von 4-Brom-acetanilid und o-Toluidin mit Phosphortrichlorid auf 110—120° (SEN, RAY, *Soc.* **1926**, 648). — Nadeln (aus Alkohol). F: 122°.

Chloressigsäure-o-toluidid, Chloracet-o-toluidid $C_9H_{10}ONCl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$ (H 793). *B.* Aus o-Toluidin und Chloracetylchlorid in Gegenwart von Chinolin in Chloroform (BARNETT, COOK, *Soc.* **121**, 793). Beim Behandeln von Form-o-toluidid mit Chloracetylchlorid (MOTYLEWSKI, *Bl. Acad. polon.* [A] **1926**, 96; *C.* **1926** II, 392).

Dichloressigsäure-o-toluidid, Dichloracet-o-toluidid $C_9H_9ONCl_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CHCl_2$ (H 793). *B.* Bei 18-stdg. Erhitzen von o-Toluidin mit Dichloressigsäure auf 140° (DOUGHTY, *Am. Soc.* **47**, 1097). — F: 133° (korr.). Sublimiert bei Wasserbadtemperatur. Sehr leicht löslich in Benzol, löslich in Tetrachlorkohlenstoff, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Löst sich unzersetzt in kalter konzentrierter Schwefelsäure.

Acetylderivat des Cyclopentyl-o-toluidins $C_{14}H_{19}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(C_5H_9)\cdot CO\cdot CH_3$. Tafeln (aus Ligroin). F: 61° (LOEVENICH, Mitarb., *B.* **62**, 3094).

N-Phenyl-acet-o-toluidid, 2-Methyl-N-acetyl-diphenylamin $C_{15}H_{15}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Acet-o-toluidid mit Brombenzol in Gegenwart von Kupferpulver und Kaliumcarbonat (WESTON, ADKINS, *Am. Soc.* **50**, 864). — Krystalle. F: 77,5°.

N.N'-Di-o-tolyl-acetamidin $C_{16}H_{18}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (H 794). *B.* Beim Behandeln von Acet-o-toluidid mit Phosgen in Nitrobenzol bei 125—170° (Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D.R.P. 372842; *C.* **1923** IV, 661; *Frdl.* **14**, 408).

Propionsäure-o-toluidid, Propion-o-toluidid $C_{10}H_{13}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_2H_5$ (H 794). F: 89,5° (VERLEY, BEDUWÉ, *Bl.* [4] **37**, 190). — Beim Leiten der Dämpfe über Nickel bei 400° entstehen o-Toluidin und ein aus 54% Wasserstoff, 15% Kohlendioxyd, 26% Kohlenoxyd und 5% ungesättigten Kohlenwasserstoffen bestehendes Gas (MAILHE, *C. r.* **176**, 1719). Gibt beim Erhitzen mit Natriumamid bis auf 250—260° (V., B.) oder mit Natrium und Natriumamid in Diäthylanilin bis auf 215° (I. G. Farbenind., D.R.P. 479283; *C.* **1929** II, 1348; *Frdl.* **16**, 555) 2-Äthyl-indol.

β-Chlor-propionsäure-o-toluidid $C_{10}H_{12}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus β-Chlor-propionylchlorid und o-Toluidin in siedendem Aceton (MAYER, VAN ZÜTPHEN, PHILIPPS, *B.* **60**, 860). — Krystalle (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 78°. — Liefert beim Schmelzen mit Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad 2-Oxo-8-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin.

Buttersäure-o-toluidid, Butyr-o-toluidid $C_{11}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (H 794). Gibt beim Erhitzen mit Natriumamid bis auf 250—260° 2-Propyl-indol (VERLEY, BEDUWÉ, *Bl.* [4] **37**, 191).

β-Chlor-buttersäure-o-toluidid $C_{11}H_{14}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Chlor-butyrylchlorid und o-Toluidin in siedendem Aceton (MAYER, VAN ZÜTPHEN, PHILIPPS, *B.* **60**, 860; Höchster Farbw., D.R.P. 451096; *C.* **1925** II, 1094; *Frdl.* **15**, 339). — Krystalle (aus Alkohol). F: 108°. — Liefert beim Schmelzen mit Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad 2-Oxo-4.8-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (Syst. Nr. 3183).

n-Valeriansäure-o-toluidid $C_{12}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. Liefert beim Erhitzen mit Natrium und Natriumamid in Diäthylanilin bis auf 220° 2-Butyl-indol (I. G. Farbenind., D.R.P. 479283; *Frdl.* **16**, 555).

Isovaleriansäure-o-toluidid $C_{12}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von Isovaleriansäure mit o-Toluidin (VERLEY, BEDUWÉ, *Bl.* [4] **37**, 191). — F: 79°. — Gibt beim Erhitzen mit Natriumamid bis auf 250—260° 2-Isobutyl-indol.

Chaulmoograsäure-o-toluidid $C_{25}H_{39}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{12} \cdot CH\langle{CH:CH \atop CH_2 \cdot CH_2}$. *B.* Beim Erhitzen von Chaulmoograsäure-amid mit o-Toluidin auf 230—235° (HERRERA-BATTEKE, *Philippine J. Sci.* **32**, 38; *C.* **1927** I, 2726). — Tafeln (aus Alkohol). F: 95°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Petroläther.

Benzoesäure-o-toluidid, Benz-o-toluidid, Benzoyl-o-toluidin $C_{14}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 795; E I 380). Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Lösungen von Benz-o-toluidid in Benzol: BELL, *J. phys. Chem.* **32**, 887. Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b in Wasser bei 55°[1]: $1,2 \times 10^{-12}$ (aus der Rohrzuckerinversion) (ARNALL, *Soc.* **117**, 837). Geschwindigkeit der Oxydation von in Benzol gelöstem Benz-o-toluidid durch wäßr. Permanganat-Lösung bei 15° und 25°: BELL, *J. phys. Chem.* **32**, 883; zwischen 15° und 45°: KASSEL, SCHAFFER, *Am. Soc.* **51**, 966. Gibt mit Brom in Eisessig 5-Brom-2-benzamino-toluol (RESSY, ORTODOCSU, *Bl.* [4] **33**, 639). Liefert bei allmählichem Erhitzen mit Natriumamid in Diäthylanilin bis auf 220° 2-Phenyl-indol (I. G. Farbenind., D.R.P. 479283; *C.* **1929** II, 1348; *Frdl.* **16**, 555). Beim Leiten der Dämpfe von Benz-o-toluidid und Alkohol über Aluminiumoxyd bei 360—380° entstehen o-Toluidin und Äthyl-o-toluidin (MAILHE, *Bl.* [4] **33**, 83).

3-Nitro-benzoesäure-o-toluidid $C_{14}H_{12}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (H 796). F: 150° (GULLAND, HAWORTH, *Soc.* **1928**, 587).

Benzoesäure-[methyl-o-toluidid], N-Methyl-benz-o-toluidid $C_{15}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 796). *B.* Bei kurzem Erhitzen von Methyl-o-toluidin mit Benzoylchlorid (MEISENHEIMER, v. BUDKEWICZ, KANANOW, *A.* **423**, 84). Beim Erhitzen von Dimethyl-o-toluidin mit Benzoesäure und Phosphorpentoxyd auf 180—205° (M., v. B., K., *A.* **423**, 83; vgl. FISCHER, *A.* **206** [1881], 91). — Krystalle (aus Äther oder Ligroin). F: 79—80° (M., v. B., K.).

N-Methyl-N′-phenyl-N-o-tolyl-benzamidin $C_{21}H_{20}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot C(C_6H_5) : N \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Dimethyl-o-toluidin mit Benzanilid und Phosphoroxychlorid auf 160° unter Rückfluß (MEISENHEIMER, v. BUDKEWICZ, KANANOW, *A.* **423**, 85). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 95°. — $C_{21}H_{20}N_2 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 250° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — $C_{21}H_{20}N_2 + HNO_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 207° (Zers.). Schwer löslich in Wasser.

Benzoylderivat des Cyclohexyl-o-toluidins $C_{20}H_{23}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_6H_{11}) \cdot CO \cdot C_6H_5$. Blättchen (aus Alkohol). F: 110° (BUSCH, GEBELEIN, *J. pr.* [2] **115**, 122). Leicht löslich in Alkohol.

N-Phenyl-benz-o-toluidid, 2-Methyl-N-benzoyl-diphenylamin $C_{20}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von N-o-Tolyl-benziminophenyläther (S. 442) auf 280° bis 300° (GIBSON, JOHNSON, *Soc.* **1929**, 2748). — Prismen (aus Alkohol). F: 110—111°.

Benzoyl-di-o-tolylamin, 2.2′-Dimethyl-N-benzoyl-diphenylamin $C_{21}H_{19}ON = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2N \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von N-o-Tolyl-benzimino-o-tolyläther auf 280—300° (GIBSON, JOHNSON, *Soc.* **1929**, 2748). — Prismen (aus Alkohol). F: 114—115°. — Wird beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge nicht verseift.

[1]) Umgerechnet mit k_W bei 55°: $7,3 \times 10^{-14}$.

N-Formyl-N'-benzoyl-[methylen-di-o-toluidin] $C_{23}H_{22}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CHO) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von N-Formyl-[methylen-di-o-toluidin] in Benzol mit Benzoylchlorid und 2n-Natronlauge (REISSERT, HÄNDELER, *B.* **57**, 993). — Krystallines Pulver (aus Benzol + Ligroin). F: 130°.

N-o-Tolyl-benziminophenyläther $C_{20}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{:}C(C_6H_5) \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoesäure-o-tolylimid-chlorid und Natriumphenolat in Alkohol + Äther (GIBSON, JOHNSON, *Soc.* **1929**, 2747). — Nadeln (aus Methanol). F: 54—56°. — Lagert sich beim Erhitzen auf 280—300° in 2-Methyl-N-benzoyl-diphenylamin (S. 441) um.

N-o-Tolyl-benzimino-o-tolyläther $C_{21}H_{19}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C(C_6H_5) \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (GIBSON, JOHNSON, *Soc.* **1929**, 2747). — Nadeln (aus Alkohol). F: 63—64°. — Lagert sich bei 280—300° zu 2.2'-Dimethyl-N-benzoyl-diphenylamin (S. 441) um.

N-o-Tolyl-benzimino-m-tolyläther $C_{21}H_{19}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C(C_6H_5) \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (GIBSON, JOHNSON, *Soc.* **1929**, 2748). — Wurde nicht krystallinisch erhalten. — Lagert sich bei 280—300° zu 2.3'-Dimethyl-N-benzoyl-diphenylamin (S. 469) um.

Benzoesäure-o-tolylimid-chlorid, N-o-Tolyl-benzimidchlorid $C_{14}H_{12}NCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : CCl \cdot C_6H_5$ (H 796; E I 381). Kp_{18}: 189°; Kp_6: 164° (GIBSON, JOHNSON, *Soc.* **1929**, 2747).

N-Phenyl-N'-o-tolyl-benzamidin $C_{20}H_{18}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{:}C(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Benzanilid und o-Toluidin mit Phosphortrichlorid auf 110—120° (SEN, RAY, *Soc.* **1926**, 648). — Nadeln (aus Alkohol). F: 107°.

Dibenzylessigsäure-o-toluidid $C_{23}H_{23}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Dibenzylacetylchlorid (E II **9**, 476) und o-Toluidin in Benzol (MAXIM, *Bl.* [4] **39**, 1027). — Krystalle (aus Alkohol). F: 134°. In der Kälte schwer löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther. — Zersetzt sich am Sonnenlicht.

Oxalsäure-äthylester-o-toluidid, o-Tolyl-oxamidsäure-äthylester $C_{11}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 797). D_4^{55}: 1,126 (MCBAIN, HARVEY, SMITH, *J. phys. Chem.* **30**, 314). Viscosität bei 55°: 0,1566 g/cm sec.

Oxalsäure-chlorid-o-toluidid, o-Tolyl-oxamidsäure-chlorid $C_9H_8O_2NCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot COCl$. *B.* Beim Erwärmen von o-Toluidin mit überschüssigem Oxalylchlorid (I. G. Farbenind., D.R.P. 463140; *C.* **1928** II, 1616; *Frdl.* **16**, 362). — Gelbe Nadeln. F: 89—90°.

Oxalsäure-di-o-toluidid, N.N'-Di-o-tolyl-oxamid $C_{16}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (H 797; E I 381). Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad, anschließenden Schütteln mit Salpeterschwefelsäure unterhalb 50° und Erhitzen mit Wasser auf 140—150° 3-Nitro-2-amino-toluol (HADFIELD, KENNER, *Pr. chem. Soc.* **30** [1914], 253; vgl. K., STUBBINGS, *Soc.* **119**, 598 Anm.).

Monothiooxalsäure-amid-o-toluidid, o-Tolyl-thiooxamid $C_9H_{10}ON_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei vorsichtigem Erwärmen einer Lösung von Thiooxalsäure-o-toluidid-nitril in Natronlauge (REISSERT, BRÜGGEMANN, *B.* **57**, 985). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 117°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer in Benzin, kaum in Wasser. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumeisen(III)-cyanid in verd. Natronlauge 4-Methyl-benzthiazol-carbonsäure-(2)-amid.

Thiooxalsäure-o-toluidid-nitril, N-o-Tolyl-thiooxamidsäure-nitril, Cyanthioameisensäure-o-toluidid $C_9H_8N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot CN$. *B.* Bei längerem Schütteln oder gelindem Erwärmen von o-Tolylsenföl mit Kaliumcyanid in wäßr. Alkohol (REISSERT, BRÜGGEMANN, *B.* **57**, 984; KALLE & Co., D.R.P. 410471; *C.* **1925** I, 2187; *Frdl.* **15**, 229). — Orangegelbe Nadeln. F: 64°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Chloroform, schwerer in Ligroin, schwer in Wasser. — Gibt bei vorsichtigem Erwärmen mit Natronlauge o-Tolyl-thiooxamid (s. o.); bei längerem Erwärmen mit Natronlauge erfolgt weitergehende Hydrolyse.

Dithiooxalsäure-amid-o-toluidid, o-Tolyl-dithiooxamid $C_9H_{10}N_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Beim Aufbewahren von Thiooxalsäure-o-toluidid-nitril mit gelber Schwefelammonium-Lösung bei Raumtemperatur (REISSERT, BRÜGGEMANN, *B.* **57**, 985). — Hellrote Nadeln (aus Benzin). F: 90°. Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Geht beim Behandeln mit Kaliumeisen(III)-cyanid-Lösung wieder in Thiooxalsäure-o-toluidid-nitril über.

N-o-Tolyl-N-benzoyl-thiooxamidsäure-nitril $C_{16}H_{12}ON_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CS \cdot CN$. *B.* Aus Thiooxalsäure-o-toluidid-nitril und Benzoylchlorid in Sodalösung (REISSERT, BRÜGGEMANN, *B.* **57**, 985). — Blaustichig rote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 103°.

Malonsäure-äthylester-o-toluidid $C_{12}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 799). Liefert bei der Einw. von Dischwefeldichlorid in Benzol eine Verbindung $C_{12}H_{13}O_3NS_2$ (F: 62°) (NAIK, *Soc.* **119**, 1237).

Malonsäure-di-o-toluidid, N.N'-Di-o-tolyl-malonamid $C_{17}H_{18}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (H 799; E I 381). *B.* Aus Malonylchlorid und o-Toluidin oberhalb 120° (BARNICOAT, *Soc.* **1927**, 2927; vgl. ROBERTSON, *Soc.* **115** [1919], 1219). — F: 189° (unkorr.) (BAR.). — Gibt beim Behandeln mit 3,4 Mol Brom in heißem Eisessig + Chloroform Brommalonsäure-bis-[4-brom-2-methyl-anilid] (BACKES, WEST, WHITELEY, *Soc.* **119**, 377). Liefert bei der Einw. von Dischwefeldichlorid in siedendem Benzol „Dithiomesoxo-o-toluidid" (s. u.) (NAIK, *Soc.* **119**, 1236). Gibt mit Schwefeldichlorid in Benzol, zuletzt bei Siedetemperatur, Bis-chlormercapto-malonsäure-di-o-toluidid (S. 451) (N., JADHAV, *J. indian chem. Soc.* **3**, 267; *C.* **1927** I, 1456).

„Dithiomesoxo-o-toluidid" $C_{17}H_{16}O_2N_2S_2$. *B.* s. o. — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 189—190° (NAIK, *Soc.* **119**, 1236). — Liefert beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,5) ein Tetranitroderivat $C_{17}H_{12}O_{10}N_6S_2$ (F: 165° [Zers.]).

Malonsäure-o-toluidid-nitril, Cyanessigsäure-o-toluidid, Cyanacet-o-toluidid $C_{10}H_{10}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Durch Erhitzen von Cyanessigester und o-Toluidin auf 160° bis 180° unter Abdestillieren des entstandenen Alkohols (NAIK, BHAT, *J. indian chem. Soc.* **4**, 549; *C.* **1928** I, 1759). — Tafeln (aus Alkohol). F: 125° (N., BH.). Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Essigester, Eisessig, Chloroform, Aceton und Nitrobenzol, schwerer in Tetrachlorkohlenstoff, sehr schwer in Petroläther und heißem Wasser, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Äther. — Liefert beim Behandeln mit überschüssiger Chlorsulfonsäure in Chloroform, zuletzt bei Siedetemperatur, Disulfocyanessigsäure-o-toluidid (S. 451) (N., AMIN, *J. indian chem. Soc.* **5**, 583; *C.* **1929** I, 994).

Bernsteinsäure-di-o-toluidid, N.N'-Di-o-tolyl-succinamid $C_{18}H_{20}O_2N_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2—]_2$. *B.* Beim Erhitzen von Bernsteinsäure-dichlorid mit o-Toluidin auf etwas mehr als 120° (BARNICOAT, *Soc.* **1927**, 2927; vgl. ROBERTSON, *Soc.* **115** [1919], 1219). — F: 231° (unkorr.) (B.).

Methylmalonsäure-amid-o-toluidid, Isobernsteinsäure-amid-o-toluidid $C_{11}H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von o-Toluidin mit 1,5 Mol Methylmalonsäure-diäthylester auf 120—125° und anschließendes Behandeln mit konz. Ammoniak (NAIK, *Soc.* **119**, 1237, 1238; vgl. BACKES, WEST, WHITELEY, *Soc.* **119**, 372). — Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 117° (N.). — Liefert beim Behandeln mit Dischwefeldichlorid in Benzol eine Verbindung $C_{22}H_{26}O_4N_4S_2$ (Krystalle aus Benzol + Petroläther; F: 207—208°) (N.).

Methylmalonsäure-di-o-toluidid, Isobernsteinsäure-di-o-toluidid $C_{18}H_{20}O_2N_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO)_2CH \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Methylmalonsäure-diäthylester mit 2 Mol o-Toluidin auf 160—180° (NAIK, *Soc.* **119**, 1238). — F: 161°. — Gibt mit Dischwefeldichlorid in siedendem Benzol eine Verbindung $C_{36}H_{38}O_4N_4S_2$ (Krystalle aus Alkohol; F: 174°) (N.). Liefert mit Schwefeldichlorid in Benzol, zuletzt bei Siedetemperatur, Chlormercapto-methylmalonsäure-di-o-toluidid (S. 450) (N., JADHAV, *J. indian chem. Soc.* **3**, 268; *C.* **1927** I, 1456).

Glutarsäure-di-o-toluidid $C_{19}H_{22}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. F: 222° (unkorr.) (BARNICOAT, *Soc.* **1927**, 2928).

Adipinsäure-di-o-toluidid $C_{20}H_{24}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. F: 222° (unkorr.) (BARNICOAT, *Soc.* **1927**, 2928).

Pimelinsäure-di-o-toluidid $C_{21}H_{26}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. F: 174° (unkorr.) (BARNICOAT, *Soc.* **1927**, 2928).

Butylmalonsäure-di-o-toluidid $C_{21}H_{26}O_2N_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO)_2CH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Butylmalonsäure-diäthylester mit 2 Mol o-Toluidin (DOX, YODER, *Am. Soc.* **44**, 1579). — Nadeln. F: 202°.

Korksäure-di-o-toluidid $C_{22}H_{28}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_6 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. F: 185° (unkorr.) (BARNICOAT, *Soc.* **1927**, 2928).

Azelainsäure-di-o-toluidid $C_{23}H_{30}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. F: 171° (unkorr.) (BARNICOAT, *Soc.* **1927**, 2928).

Sebacinsäure-di-o-toluidid $C_{24}H_{32}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_8 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. F: 179° (unkorr.) (BARNICOAT, *Soc.* **1927**, 2928).

Nonan-dicarbonsäure-(1.9)-di-o-toluidid $C_{25}H_{34}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_9 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. F: 164° (unkorr.) (BARNICOAT, *Soc.* **1927**, 2928).

Decan-dicarbonsäure-(1.10)-di-o-toluidid $C_{26}H_{36}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. F: 164° (unkorr.) (BARNICOAT, *Soc.* **1927**, 2928).

Undecan-dicarbonsäure-(1.11)-di-o-toluidid $C_{27}H_{38}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. F: 142° (unkorr.) (BARNICOAT, *Soc.* **1927**, 2928).

[d-Camphersäure]-α-o-toluidid $C_{17}H_{23}O_3N$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot HC\langle{}^{CH_2-\!-\!-CH_2}_{C(CH_3)_2\cdot C(CH_3)\cdot CO_2H}$ (E I 381). F: 196—197° (SINGH, PURI, *Soc.* **1926**, 506). $[M]_D^{24-26}$: +158° und +144° (Alkohol; c = 1 bzw. 2); $[M]_D^{22}$: +151° und +146° (Methanol; c = 1 bzw. 2); $[M]_D^{22-23}$: +91° und +98° (Aceton; c = 1 bzw. 2) (S., P., *Soc.* **1926**, 507); $[M]_D$: +91° (Methyläthylketon; c = 2) (S., AHUJA, LAL, *Soc.* **1928**, 2412). [FRÖLICH]

Kupplungsprodukte aus o-Toluidin und Kohlensäure.

o-Tolyl-carbamidsäure-äthylester, o-Tolyl-urethan $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 800). D_4^{55}: 1,061 (MCBAIN, HARVEY, SMITH, *J. phys. Chem.* **30**, 314). Viscosität bei 55°: 0,07425 g/cmsec (McB., H., S.). Krystallisationsgeschwindigkeit bei Gegenwart von Nitrocellulose: KING, *Trans. Faraday Soc.* **24**, 460; *C.* **1928 II**, 1966.

o-Tolyl-carbamidsäure-[β-chlor-äthylester] $C_{10}H_{12}O_2NCl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Bei der Umsetzung von Chlorameisensäure-[β-chlor-äthylester] mit 2 Mol o-Toluidin in Benzol (ADAMS, SEGUR, *Am. Soc.* **45**, 787). — Nadeln (aus Benzol). F: 45°. Kp_{37}: 209—210°. — Liefert beim Kochen mit 1,5 Mol wäßriger oder alkoholischer Alkalilauge 3-o-Tolyl-oxazolidon-(2) (Syst. Nr. 4271), mit überschüssiger Alkalilauge [β-Oxy-äthyl]-o-toluidin (S. 437).

o-Tolyl-carbamidsäure-[γ-chlor-propylester] $C_{11}H_{14}O_2NCl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Chlorameisensäure-[γ-chlor-propylester] und o-Toluidin in schwach alkalischer Lösung (PIERCE, ADAMS, *Am. Soc.* **45**, 792) oder in Äther unter Kühlung (DOX, YODER, *Am. Soc.* **45**, 727). — Nadeln (aus Alkohol oder Äther + Ligroin). F: 49° (D., Y.), 46—46,5° (P., A.). Kp_5: 170—175° (D., Y.); $Kp_{4,5}$: 182,5° (P., A.). — Liefert beim Kochen mit 1 Mol alkoh. Alkalilauge 2-Oxo-3-o-tolyl-3.4.5.6-tetrahydro-1.3-oxazin (Syst. Nr. 4271) (D., Y.; P., A.). Beim Kochen mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge erhält man [γ-Oxy-propyl]-o-toluidin (P., A.).

o-Tolyl-carbamidsäure-butylester $C_{12}H_{17}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Aus o-Toluidin und 1 Mol Chlorameisensäurebutylester in Äther + Pyridin (CHATTAWAY, SAERENS, *Soc.* **117**, 711). — Prismen. F: 45,5°. Leicht löslich in Alkohol.

o-Tolyl-harnstoff $C_8H_{10}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 801). *B.* Beim Erhitzen von o-Toluidin mit Harnstoff in Gegenwart von Phosphorpentoxyd auf 115—120° (ROY, RÂY, *J. indian chem. Soc.* **4**, 340; *C.* **1928 I**, 489). Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von o-Toluidin mit 0,5 Mol Allophansäureäthylester auf 160—190° (DAINS, WERTHEIM, *Am. Soc.* **42**, 2305). — Liefert beim Aufbewahren mit 0,5 Mol Benzaldehyd in Eisessig polymeren Benzyliden-bis-[ω-o-tolyl-harnstoff] (s. u.) (LANGE, *Am. Soc.* **48**, 2443).

N-Äthyl-N'-o-tolyl-harnstoff $C_{10}H_{14}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus o-Toluidin und Äthylisocyanat in Äther (KNIPHORST, *R.* **44**, 708 Anm.). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 165°. Fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Äther, Petroläther und Benzol, leicht in warmem Alkohol und Chloroform. — Liefert beim Behandeln mit absol. Salpetersäure, zunächst bei —15°, dann kurze Zeit bei Raumtemperatur, hauptsächlich N-Nitro-N-äthyl-N'-[4.6-dinitro-2-methyl-phenyl]-harnstoff.

N.N'-Di-o-tolyl-harnstoff $C_{15}H_{16}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (H 801; E I 382). *B.* Zur Bildung aus o-Toluidin und Harnstoff vgl. a. DAVIS, UNDERWOOD, *Am. Soc.* **44**, 2601; DAVIS, *Pr. nation. Acad. USA.* **11** [1925], 69. Beim Kochen von o-Toluidin mit Semicarbazidhydrochlorid (MAZUREWITSCH, *Bl.* [4] **35**, 1184; Ж. **56**, 57; *C.* **1925 II**, 540). Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von o-Toluidin mit 0,5 Mol Allophansäure-äthylester auf 160—190° (DAINS, WERTHEIM, *Am. Soc.* **42**, 2305). Beim Leiten von Form-o-toluidid-Dampf über Nickel bei 400°, neben o-Toluidin und Kohlenoxyd (MAILHE, *C. r.* **176**, 691). — Liefert beim Erhitzen auf 270° ein benzollösliches Harz (HERZOG, *Öst. Chemiker-Ztg.* **24**, 79; *C.* **1921 IV**, 360).

Polymerer Benzyliden-bis-[ω-o-tolyl-harnstoff] $(C_{23}H_{24}O_2N_4)_x$ = $[(CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH)_2CH\cdot C_6H_5]_x$(?). *B.* Beim Aufbewahren von Benzyliden-o-toluidin mit Kaliumcyanat in Eisessig (LANGE, *Am. Soc.* **48**, 2443). Aus Benzaldehyd und 2 Mol o-Tolyl-harnstoff in Eisessig (L.). — Pulver. F: 199—200° (korr.). Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — Zerfällt bei der Dampfdestillation aus salzsaurer Lösung in Benzaldehyd und o-Tolyl-harnstoff.

N-o-Tolyl-N'-acetyl-harnstoff $C_{10}H_{12}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 802). *B.* Beim Erhitzen von o-Toluidin mit Acetylurethan bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd in Xylol auf 130—140° (BHATTACHARYYA, BOSE, RÂY, *J. indian chem. Soc.* **6**, 282; *C.* **1929 II**, 887). — Nadeln (aus Alkohol). F: 166°.

N-o-Tolyl-N'-carbäthoxy-harnstoff, γ-o-Tolyl-allophansäure-äthylester $C_{11}H_{14}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 802; E I 382). *B.* Bei längerem Erhitzen äquimolekularer Mengen Allophansäureäthylester und o-Toluidin auf 115° (DAINS, WERTHEIM, *Am. Soc.* **42**, 2305). — F: 133°. Löslich in verd. Alkalilauge.

Allophansäure-o-toluidid, 1-o-Tolyl-biuret $C_9H_{11}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 802). *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Allophansäuremethylester und o-Toluidin auf 140—170° (DAINS, WERTHEIM, *Am. Soc.* **42**, 2308). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 179—180°. Löslich in Alkalilauge.

1.5-Di-o-tolyl-biuret $C_{16}H_{17}O_2N_3 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO)_2NH$ (E I 382). *B.* Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von o-Toluidin mit 0,5 Mol Allophansäureäthylester auf 160° bis 190° (DAINS, WERTHEIM, *Am. Soc.* **42**, 2305, 2308). — F: 204—205°.

N-o-Tolyl-N'-cyan-harnstoff $C_9H_9ON_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CN$. *B.* In sehr geringer Menge beim Kochen von 1-o-Tolyl-dithiobiuret mit Bleioxyd und konz. Natronlauge (FROMM, Mitarb., *A.* **487**, 115). — F: 65—68°. Leicht löslich in Alkohol; leicht löslich in Natronlauge, schwer in verd. Säuren.

o-Tolyl-guanidin $C_8H_{11}N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ bzw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(NH_2)_2$ (H 803). *B.* Beim Erhitzen von o-Toluidinhydrochlorid und Cyanamid auf 110—120° (vgl. H 803) (Roessler & Hasslacher Chemical Co., A.P. 1575865; *C.* **1926** II, 116). — Blättchen. F: 45—47°. — Verwendung als Vulkanisationsbeschleuniger: R. & H.

N-Phenyl-N'-o-tolyl-guanidin $C_{14}H_{15}N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Formen (H 803). Verhalten als Vulkanisationsbeschleuniger: NAUNTON, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 380 T; *C.* **1927** I, 368.

N.N'-Di-o-tolyl-guanidin $C_{15}H_{17}N_3 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_2C:NH$ bzw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(NH_2)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (H 803). *B.* Aus N.N'-Di-o-tolyl-thioharnstoff (vgl. H 803) beim Behandeln mit Bleioxyd und Ammoniak in Xylol bei ca. 20° und 3 Atm. (Silesia, Verein chem. Fabr., D.R.P. 456854; *Frdl.* **16**, 313), beim Erhitzen mit Zinkoxyd und konz. Ammoniak im Rohr auf 70—80° (Naugatuck Chem. Comp., D.R.P. 418100; *Frdl.* **15**, 186) oder beim Erwärmen mit Zinkchlorid, Ammoniak und alkoh. Natronlauge unter 2—3 Atm. auf 65° (I. G. Farbenind., D.R.P. 481994; *Frdl.* **16**, 2516). — Löslichkeit in Wasser bei Raumtemperatur: ca. $7,1\times10^{-4}$ Mol/l (METZ, *Z. El. Ch.* **34**, 292; *Jber. chem.-techn. Reichsanst.* **6** [1927], 120). Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b in Wasser bei 18°: ca. $4,7\times10^{-5}$ (aus der Leitfähigkeit des Sulfats berechnet) (M.). — Wirkung als Vulkanisationsbeschleuniger: NAUNTON, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 378 T; *C.* **1927** I, 368; SCOTT, *Ind. eng. Chem.* **15**, 289; *C.* **1924** I, 2109. — Sulfat. Krystalle (aus Wasser). F: 253—254° (Zers.) (M.).

N-o-Tolyl-N'-guanyl-guanidin, 1-o-Tolyl-biguanid $C_9H_{13}N_5 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ (H 803). Vulkanisationsbeschleunigende Wirkung: SMITH, WEISS, *Ind. eng. Chem.* **20**, 299; *C.* **1928** II, 1041.

o-Tolyl-carbamidsäureester des Acetonoxims $C_{11}H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Aus Acetonoxim und o-Tolylsenföl in alkoh. Kalilauge (GHEORGHIU, *Bl.* [4] **41**, 53). — F: 146—147°.

o-Tolyl-carbamidsäureester des Methyläthylketoxims $C_{12}H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (GHEORGHIU, *Bl.* [4] **41**, 53). — F: 80°.

o-Tolyl-carbamidsäureester des Methylisobutylketoxims $C_{14}H_{20}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (GHEORGHIU, *Bl.* [4] **41**, 53). — F: 184°.

o-Tolyl-carbamidsäureester des Acetophenonoxims $C_{16}H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (GHEORGHIU, *Bl.* [4] **41**, 53). — F: 108—109°.

o-Tolyl-thioharnstoff $C_8H_{10}N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$ (H 806; E I 383). *B.* Neben einer Verbindung vom Schmelzpunkt 90—92° beim Erhitzen von o-Toluidin mit Thioharnstoff in Gegenwart von Phosphorpentoxyd auf 170° (ROY, RÂY, *J. indian chem. Soc.* **4**, 342; *C.* **1928** I, 490). Bei längerem Erhitzen von o-Tolyl-thiocarbamidsäure-azid mit alkoh. Ammoniak unter Druck (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **51** II, 199). — *Darst.* Durch Aufkochen einer Lösung von o-Tolylsenföl in 95%igem Alkohol mit wäßr. Ammoniak (D: 0,880) (vgl. H 806): DYSON, HUNTER, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 83 T; *C.* **1926** I, 3139; vgl. a. H., *Chem. N.* **130**, 371; *C.* **1925** II, 650). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 160° (H., STYLES, *Soc.* **1928**, 3024; ROY, RÂY), 158° (FROMM, Mitarb., *A.* **487**, 116), 155° (D., H.). Neigt zur Bildung übersättigter Lösungen (D., H.). — Liefert bei der Behandlung mit Brom in Chloroform und folgenden Reduktion mit schwefliger Säure 2-Amino-4-methyl-benzthiazol (Syst. Nr. 4278). Liefert beim Behandeln mit überschüssigem

Brom in Chloroform je nach den Bedingungen 2-Amino-4-methyl-benzthiazol-hydrodibromid oder -hydrotribromid (Syst. Nr. 4278) (HUNTER, *Soc.* **1926**, 1398; H., STYLES, *Soc.* **1928**, 3022; vgl. H., *Soc.* **1930**, 127 Anm.; CHOWDHURY, H., *R.* **53** [1934], 1).

N-Methyl-N'-o-tolyl-thioharnstoff $C_9H_{12}N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ (H 806). *B.* Beim Behandeln von o-Tolylsenföl mit Methylamin in Alkohol (HUNTER, STYLES, *Soc.* **1928**, 3024). — Prismen. F: 161° (H., ST.). — Gibt beim Erwärmen mit Brom in Chloroform und folgenden Behandeln mit schwefliger Säure 2-Methylamino-4-methyl-benzthiazol (Syst. Nr. 4278) (H., ST.; vgl. H., *Soc.* **1930**, 127 Anm.; DYSON, Mitarb., *J. indian chem. Soc.* 8 [1931], 152).

N.N-Dimethyl-N'-o-tolyl-thioharnstoff $C_{10}H_{14}N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von o-Tolylsenföl mit überschüssigem Dimethylamin in absol. Alkohol (HUNTER, STYLES, *Soc.* **1927**, 1211, 1212). — Prismen (aus Alkohol). F: 138°.

N-Propyl-N'-o-tolyl-thioharnstoff $C_{11}H_{16}N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von o-Tolylsenföl mit Propylamin in Alkohol (HUNTER, STYLES, *Soc.* **1928**, 3026). — Prismen (aus Alkohol). F: 66°.

N-Heptyl-N'-o-tolyl-thioharnstoff $C_{15}H_{24}N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (HUNTER, STYLES, *Soc.* **1928**, 3026). — Prismen (aus Alkohol). F: 98°.

N-Phenyl-N'-o-tolyl-thioharnstoff $C_{14}H_{14}N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 806). *B.* Aus o-Toluidin und Phenylsenföl in Alkohol bei Raumtemperatur (OTTERBACHER, WHITMORE, *Am. Soc.* **51**, 1910; NAUNTON, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 377 T; *C.* **1927** I, 368). — F: 141° bis 142° (N.). — Verhalten als Vulkanisationsbeschleuniger: N. — Zur Reaktion mit Äthylendibromid bei 110—130° vgl. DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 1987.

N-[2-Chlor-phenyl]-N'-o-tolyl-thioharnstoff $C_{14}H_{13}N_2ClS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Kochen von 2-Chlor-anilin mit o-Tolylsenföl in Alkohol (OTTERBACHER, WHITMORE, *Am. Soc.* **51**, 1910). — Krystalle (aus Alkohol). F: 140°.

N-[3-Chlor-phenyl]-N'-o-tolyl-thioharnstoff $C_{14}H_{13}N_2ClS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (OTTERBACHER, WHITMORE, *Am. Soc.* **51**, 1910). — Krystalle (aus Alkohol). F: 124°.

N-[4-Chlor-phenyl]-N'-o-tolyl-thioharnstoff $C_{14}H_{13}N_2ClS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (OTTERBACHER, WHITMORE, *Am. Soc.* **51**, 1910; CHATTAWAY, HARDY, WATTS, *Soc.* **125**, 1555). — Schmilzt nach OTTERBACHER, WHITMORE bei 134,5°, nach CHATTAWAY, HARDY, WATTS bei 119,5°.

N-[2-Brom-phenyl]-N'-o-tolyl-thioharnstoff $C_{14}H_{13}N_2BrS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4Br$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (OTTERBACHER, WHITMORE, *Am. Soc.* **51**, 1910). — Krystalle (aus Alkohol). F: 128°.

N-[3-Brom-phenyl]-N'-o-tolyl-thioharnstoff $C_{14}H_{13}N_2BrS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4Br$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (OTTERBACHER, WHITMORE, *Am. Soc.* **51**, 1910). — Krystalle (aus Alkohol). F: 101°.

N-[4-Brom-phenyl]-N'-o-tolyl-thioharnstoff $C_{14}H_{13}N_2BrS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4Br$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (OTTERBACHER, WHITMORE, *Am. Soc.* **51**, 1910). — Krystalle (aus Alkohol). F: 143°.

N-[4-Jod-phenyl]-N'-o-tolyl-thioharnstoff $C_{14}H_{13}N_2IS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4I$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (OTTERBACHER, WHITMORE, *Am. Soc.* **51**, 1910). — Krystalle (aus Alkohol). F: 150°.

N.N'-Di-o-tolyl-thioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (H 807; E I 383). *B.* Beim Kochen von o-Toluidin mit Thiophosgen in Wasser (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1703, 1704). Aus o-Toluidin und Schwefelkohlenstoff (vgl. H 807) beim Behandeln mit wäßriger oder alkoholischer Alkalilauge (Silesia, Verein chem. Fabr., D.R.P. 485308; *Frdl.* **16**, 447; SNEDKER, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 351 T; *C.* **1927** I, 281; HUNTER, *Chem. N.* **130**, 371; *C.* **1925** II, 650), beim Erwärmen mit Wasser und wenig Schwefel auf 60° (AGFA, D.R.P. 387762; *C.* **1924** II, 404; *Frdl.* **14**, 358) oder bei der Umsetzung in Gegenwart von Schwefeldichlorid (SN., *J. Soc. chem. Ind.* **44**, 76 T; *C.* **1925** I, 1707). Entsteht ferner aus o-Toluidin und o-Tolylsenföl in Alkohol (OTTERBACHER, WHITMORE, *Am. Soc.* **51**, 1910; DYSON, HU., *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 83 T; *C.* **1926** I, 3139). — F: 161° (korr.) (D., G.). Schwer löslich in kaltem Äther, leicht in Chloroform (HANZLIK, IRVINE, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **17**, 351; *C.* **1921** III, 1138). — Liefert beim Erhitzen mit Schwefel im Rohr auf 260°, besser in Gegenwart von Zinkoxyd auf 180—200° 2-Mercapto-4-methyl-benzthiazol (Syst. Nr. 4278) (ROMANI, *G.* **52** I, 31; vgl. a. SEBRELL, BOORD, *Am. Soc.* **45**, 2395). Gibt beim Behandeln mit neutralem Bleiacetat in alkal. Lösung unter Einleiten von Ammoniak N.N'-Di-o-tolyl-guanidin (BERGER, *B.* **12** [1879], 1855). Diese Verbindung bildet sich auch beim Behandeln mit Bleioxyd und Ammoniak in Xylol bei ca. 20° unter 3 Atm. (Silesia, Verein chem. Fabr., D.R.P. 456854; *Frdl.* **16**, 313), beim Erhitzen mit Zinkoxyd und konz. Ammoniak im Rohr auf 70—80° (Naugatuck Chem. Comp., D.R.P. 418100; *Frdl.* **15**, 186) oder

beim Erwärmen mit Zinkchlorid, Ammoniak und alkoh. Natronlauge unter 2—3 Atm. auf 65° (I. G. Farbenind., D.R.P. 481994; *Frdl.* **16**, 2516). Beim Kochen mit Natriumazid und Bleioxyd in Alkohol erhält man 1-o-Tolyl-5-o-toluidino-tetrazol (Syst. Nr. 4110) und N.N'.N''-Tri-o-tolyl-guanidin (STOLLÉ, *B.* **55**, 1293). — Toxische Wirkung: HA., I. — Verhalten als Vulkanisationsbeschleuniger: NAUNTON, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 377 T; *C.* **1927** I, 368.

N-[β-Oxy-äthyl]-N-phenyl-N'-o-tolyl-thioharnstoff $C_{16}H_{18}ON_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Bei der Umsetzung von N-[β-Oxy-äthyl]-anilin mit o-Tolylsenföl ohne Lösungsmittel oder in Alkohol (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 1983). — F: 94°.

N-o-Tolyl-N'-[N.N'-diphenyl-guanyl]-thioharnstoff, N.N'-Diphenyl-N''-o-toluidinothioformyl-guanidin $C_{21}H_{20}N_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von N.N'-Diphenyl-guanidin mit o-Tolylsenföl in Benzol (Silesia, Verein chem. Fabr., D.R.P. 464319; *C.* **1929** I, 2478; *Frdl.* **16**, 445). — F: 118—119°.

Dithioallophansäure-o-toluidid, 1-o-Tolyl-dithiobiuret $C_9H_{11}N_3S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ bzw. desmotrope Formen (H 809; E I 383). Gibt beim Erhitzen mit wäßr. Hydrazinhydrat-Lösung 3-Amino-5-o-toluidino-1.2.4-triazol (Syst. Nr. 3888) und 3-Mercapto-5-o-toluidino-1.2.4-triazol (Syst. Nr. 3888); in einem Fall entstand daneben noch o-Tolylthioharnstoff (FROMM, Mitarb., *A.* **437**, 115). Liefert beim Kochen mit Bleioxyd und konz. Natronlauge geringe Mengen N-o-Tolyl-N'-cyan-harnstoff.

4-o-Tolyl-thiosemicarbazid $C_8H_{11}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus o-Tolylsenföl und Hydrazinhydrat in eiskalter alkoholischer Lösung (FROMM, SOFFNER, FREY, *A.* **434**, 289). — F: 148° (aus Alkohol) (FRO., So., FREY). — Liefert beim Kochen mit ω-Brom-acetophenon in Alkohol die Hydrobromide des 3-o-Tolyl-4-phenyl-thiazolon-(2)-hydrazons (Syst. Nr. 4279) und des 2-o-Tolylimino-5-phenyl-2.3-dihydro-1.3.4-thiodiazins $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C{<}{\begin{smallmatrix}NH \cdot NH\\S \text{---} CH\end{smallmatrix}}{>}C \cdot C_6H_5$ (Syst. Nr. 4548) (BOSE, *J. indian chem. Soc.* **2**, 107; *C.* **1926** I, 1198). Gibt beim Behandeln mit 3 Mol Benzoylchlorid und nachfolgendem ca. 2 Min. langem Erhitzen wahrscheinlich 4-o-Tolyl-3-benzoylmercapto-5-o-toluidino-1.2.4-triazol (Syst. Nr. 3891) (FROMM, So., FREY; FRO., SZENDRÖ, *B.* **58**, 972). Bei 1/2-stdg. Kochen mit einem großen Überschuß von Benzoylchlorid entsteht das Dibenzoylderivat des 2.5-Bis-o-tolylimino-1.3.4-thiodiazolidins (Syst. Nr. 4560) (FRO., So., FREY). Liefert mit Benzoylchlorid in Chloroform 4-o-Tolyl-1-benzoyl-thiosemicarbazid (s. u.) (FRO., So., FREY). Beim Umsetzen mit Benzoylchlorid und Natronlauge unter anfänglicher Kühlung erhält man 4-o-Tolyl-1.1.2.4-tetrabenzoyl-thiosemicarbazid (S. 449) (FRO., So., FREY).

Aceton-[4-o-tolyl-thiosemicarbazon] $C_{11}H_{15}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-o-Tolyl-thiosemicarbazid und Aceton in heißem Alkohol (FROMM, SOFFNER, FREY, *A.* **434**, 289). — Prismen (aus Alkohol). F: 182°.

Benzaldehyd-[4-o-tolyl-thiosemicarbazon] $C_{15}H_{15}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 4-o-Tolyl-thiosemicarbazid mit Benzaldehyd in Alkohol (FROMM, SOFFNER, FREY, *A.* **434**, 289). — Nadeln. F: 159°.

3-Nitro-benzaldehyd-[4-o-tolyl-thiosemicarbazon] $C_{15}H_{14}O_2N_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. F: 219° (DE, ROY-CHOUDHURY, *J. indian chem. Soc.* **5**, 274; *C.* **1928** II, 1441).

Zimtaldehyd-[4-o-tolyl-thiosemicarbazon] $C_{17}H_{17}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Zimtaldehyd mit 4-o-Tolyl-thiosemicarbazid in Alkohol (BOSE, CHAUDHURY, *J. indian chem. Soc.* **4**, 87; *C.* **1927** II, 416). — Krystalle (aus Alkohol). F: 207°. Löslich in Alkohol, Pyridin, Chloroform und Benzol.

Benzylidenaceton-[4-o-tolyl-thiosemicarbazon] $C_{18}H_{19}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BOSE, CHAUDHURY, *J. indian chem. Soc.* **4**, 87; *C.* **1927** II, 416). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 185°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, schwer in Alkohol.

4-o-Tolyl-1-benzoyl-thiosemicarbazid $C_{15}H_{15}ON_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-o-Tolyl-thiosemicarbazid und Benzoylchlorid in Chloroform (FROMM, SOFFNER, FREY, *A.* **434**, 291). — Nadeln (aus Alkohol). F: 138°.

1-o-Tolyl-2-thio-hydrazodicarbonamid, 4-o-Tolyl-thiosemicarbazid-carbonsäure-(1)-amid $C_9H_{12}ON_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von Semicarbazid mit o-Tolylsenföl in verd. Alkohol (GUHA, CHAKRABORTY, *J. indian chem. Soc.* **6**, 105; *C.* **1929** I, 2781). — Krystalle (aus Alkohol). F: 201° (Zers.). — Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid und etwas Natriumacetat 3-Acetyl-5-oxo-2-o-tolylimino-1.3.4-thiodiazolidin (Syst. Nr. 4560).

1-Phenyl-6-o-tolyl-dithiohydrazodicarbonamid $C_{15}H_{16}N_4S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei 1-stdg. Kochen von 4-o-Tolyl-thiosemicarbazid mit Phenylsenföl oder von 4-Phenyl-thiosemicarbazid mit o-Tolylsenföl in Alkohol (FROMM, SOFFNER, FREY, *A.* **434**, 289). — F: 180°.

1.6-Di-o-tolyl-dithiohydrazodicarbonamid $C_{16}H_{18}N_4S_2$ = $[CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH-]_2$. *B.* Beim Kochen von 4-o-Tolyl-thiosemicarbazid mit o-Tolylsenföl in Alkohol (FROMM, SOFFNER, FREY, *A.* 484, 289). — F: 179° (aus Alkohol) (FRO., So., FREY). — Gibt beim Lösen in heißer verdünnter Natronlauge 4-o-Tolyl-3-mercapto-5-o-toluidino-1.2.4-triazol (Syst. Nr. 3888) (FRO., So., FREY). Liefert beim Kochen mit alkoh. Jodlösung 2.5-Bis-o-tolylimino-1.3.4-thiodiazolidin (Syst. Nr. 4560) (FRO., So., FREY). Diese Verbindung entsteht auch bei kurzem Kochen mit überschüssigem Benzoylchlorid; wendet man einen großen Überschuß von Benzoylchlorid an, so entsteht das Dibenzoylderivat dieser Verbindung (Syst. Nr. 4560) (FROMM, SZENDRÖ, *B.* 58, 973). Beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge bildet sich eine Verbindung $C_{23}H_{24}O_3N_4S$ (F: 156°) (s. Syst. Nr. 3888 im Artikel 4-o-Tolyl-3-mercapto-5-o-toluidino-1.2.4-triazol) (FRO., Sz.).

o-Tolyl-thiocarbamidsäure-azid $C_8H_8N_4S$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot N_3$. *B.* Beim Behandeln von o-Tolylsenföl mit 1 Mol Stickstoffwasserstoffsäure in wäßrig-alkoholischer Lösung (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* 51 II, 198). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 120° (Zers.) (O.-M., *G.* 51 II, 198). Leicht löslich in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Benzol und Essigsäure (O.-M., *G.* 51 II, 199). — Färbt sich am Licht allmählich rot (O.-M., *G.* 51 II, 199). Liefert bei längerem Kochen mit konz. Salzsäure eine Verbindung $C_8H_8N_2S$ (s. u.) (O.-M., *G.* 52 II, 100). Gibt bei längerem Erhitzen mit alkoh. Ammoniak unter Druck o-Tolyl-thioharnstoff. Beim Kochen mit konz. Sodalösung entsteht 1-o-Tolyl-tetrazolthion-(5) (Syst. Nr. 4110) (O.-M., *G.* 51 II, 199).

Verbindung $C_8H_8N_2S$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C \vdots N{:}S$ (?) („o-Toluidin-sulfonitril"). *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 138—140° (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* 52 II, 100). Kryoskopisches Verhalten in Eisessig: O.-M. — $C_8H_8N_2S + HCl$. — Chloroaurat. Orangegelbes Krystallpulver. — $2C_8H_8N_2S + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelb.

o-Tolyl-dithiocarbamidsäure $C_8H_9NS_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS_2H$ (H 811; E I 383). Das Ammoniumsalz sowie das Zinksalz liefern beim Erhitzen mit Schwefel unter Druck auf ca. 260° 2-Mercapto-4-methyl-benzthiazol (Syst. Nr. 4278) (SEBRELL, BOORD, *Am. Soc.* 45, 2394, 2395). Bei der Umsetzung des Ammoniumsalzes mit Bromessigsäureäthylester entsteht N-o-Tolyl-rhodanin (Syst. Nr. 4298) (HANN, *Am. Soc.* 47, 2000).

[o-Tolyl-carbamidsäure]-[o-tolyl-dithiocarbamidsäure]-anhydrid, „Thiodicarbomono-thiodi-o-toluidid" $C_{16}H_{16}ON_2S_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot S \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus „Äthyl-xanthogenameisensäureäthylester" (E II 3, 154) und o-Toluidin in Alkohol (GUHA, DUTTA, *J. indian chem. Soc.* 6, 73; *C.* 1929 I, 2780). — Krystalle (aus Alkohol). F: 205°.

Methyl-o-tolyl-carbamidsäure-chlorid $C_9H_{10}ONCl$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot COCl$. *B.* Bei der Umsetzung von Methyl-o-toluidin in Pyridin mit einer eisgekühlten Lösung von Phosgen in Toluol (STOLLÉ, *J. pr.* [2] 116, 198). — Krystalle (aus Benzol). F: 62°. Leicht löslich in Äther, löslich in heißem Alkohol, Benzol und Aceton, unlöslich in Wasser. — Wird durch Wasser erst bei längerem Kochen verseift. Die alkoh. Lösung scheidet beim Erwärmen mit Silbernitrat unter Grünfärbung Silberchlorid ab.

N-Methyl-N'-äthyl-N'-phenyl-N-o-tolyl-harnstoff $C_{17}H_{20}ON_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Äthyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid mit Methyl-o-toluidin (Fabr. de Laire, D.R.P. 323534; *C.* 1920 IV, 437; *Frdl.* 13, 240). — Kp_{30-32}: 210—220°; Kp_{20-22}: 180—190°. Sehr leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Absorbiert lebhaft Stickoxyde.

Methyl-o-tolyl-carbamidsäure-azid $C_9H_{10}ON_4$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Aus Methyl-o-tolyl-carbamidsäure-chlorid und Natriumazid in Alkohol (STOLLÉ, *J. pr.* [2] 116, 199). — Öl. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser. — Verpufft beim Erhitzen. Liefert bei längerem Kochen in Xylol 1.7-Dimethyl-indazolon (Syst. Nr. 3567) und dimeres Kohlensäure-mono-[methyl-o-tolyl-hydrazon] (Syst. Nr. 2070).

N-Methyl-N-o-tolyl-thioharnstoff $C_9H_{12}N_2S$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von salzsaurem Methyl-o-toluidin mit Kaliumrhodanid in Wasser auf dem Wasserbad (HUNTER, STYLES, *Soc.* 1928, 3025). — Nadeln (aus Methanol). F: 107—108°. — Gibt beim Kochen mit Brom in Chloroform und Behandeln des Reaktionsprodukts mit schwefliger Säure 3.4-Dimethyl-2-amino-benzthiazol (Syst. Nr. 4278).

Äthyl-o-tolyl-carbamidsäure-äthylester, Äthyl-o-tolyl-urethan $C_{12}H_{17}O_2N$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 383). Bei der Einw. von gasförmigem Stickstoffdioxyd auf die unverdünnte Substanz entsteht [4-Nitro-2-methyl-phenyl]-urethan; in Lösungsmitteln erfolgt nur geringe Umsetzung (RYAN, CULLINANE, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* 17, 121; *Chem. Abstr.* 17, 1792). Gibt bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) unter anfänglicher Kühlung sowie beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,5) in Tetrachlorkohlenstoff oder warmem Eisessig [4.6-Dinitro-2-methyl-phenyl]-urethan.

Äthyl-o-tolyl-carbamidsäure-chlorid $C_{10}H_{12}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot COCl$. *B.* Beim Leiten von Phosgen durch eine Lösung von Äthyl-o-toluidin in Benzol unter Kühlung (PRICE, *Soc.* **1926**, 3231; STOLLÉ, *J. pr.* [2] **116**, 201; Fabr. de Laire, D.R.P. 323534; *C.* **1920** IV, 437; *Frdl.* **13**, 240). — Süßlich riechende Prismen (aus Petroläther). F: 38° (ST.), 37—38° (Fabr. de Laire), 36,5—37° (PR.). Kp_{12}: 145° (ST.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser (PR.; ST.). — Die alkoh. Lösung gibt mit Silbernitrat unter Grünfärbung einen Niederschlag von Silberchlorid (ST.). Geschwindigkeit der Reaktion mit absol. Alkohol bei 100°: PR.

N-Methyl-N'-äthyl-N-phenyl-N'-o-tolyl-harnstoff $C_{17}H_{20}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Methyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid und Äthyl-o-toluidin bei 100° (Fabr. de Laire, D. R. P. 323534; *C.* **1920** IV, 437; *Frdl.* **13**, 240). — Kp_{25-27}: 212—220°.

N-Methyl-N'-äthyl-N.N'-di-o-tolyl-harnstoff $C_{18}H_{22}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Äthyl-o-tolyl-carbamidsäure-chlorid und Methyl-o-toluidin (Fabr. de Laire, D.R.P. 323534; *C.* **1920** IV, 437; *Frdl.* **13**, 240). — Krystalle. F: 40—42°. Kp_{23}: 205—215°.

N.N'-Diäthyl-N.N'-di-o-tolyl-harnstoff $C_{19}H_{24}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol Phosgen auf 4 Mol Äthyl-o-toluidin (Fabr. de Laire, D.R.P. 323534; *C.* **1920** IV, 437; *Frdl.* **13**, 240). Aus Äthyl-o-tolyl-carbamidsäure-chlorid und Äthyl-o-toluidin bei 100° (Fabr. de Laire). Beim Leiten von Ameisensäure-[äthyl-o-toluidid] über fein verteiltes Nickel bei 410° (MAILHE, *C. r.* **176**, 905). — Kp_{25}: 205—215° (Fabr. de Laire).

Äthyl-o-tolyl-carbamidsäure-azid $C_{10}H_{12}ON_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Durch Kochen von Äthyl-o-tolyl-carbamidsäure-chlorid mit Natriumazid in Alkohol (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **116**, 201). — Hellbraune Flüssigkeit. — Verpufft bei 130°. Liefert beim Kochen in Xylol 1-Äthyl-7-methyl-indazolon (Syst. Nr. 3567) und dimeres Kohlensäure-mono-[äthyl-o-tolyl-hydrazon] (Syst. Nr. 2070).

4-o-Tolyl-1.1.2.4-tetrabenzoyl-thiosemicarbazid $C_{36}H_{27}O_4N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CS \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N(CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln von 4-o-Tolyl-thiosemicarbazid mit Benzoylchlorid und Natronlauge unter anfänglicher Kühlung (FROMM, SOFFNER, FREY, *A.* **434**, 285, 291). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol + Chloroform). F: 154°. — Ziemlich unbeständig.

N.N'.N''-Tri-o-tolyl-guanidin $C_{22}H_{23}N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$ (H 813; E I 384). *B.* Neben 1-o-Tolyl-5-o-toluidino-tetrazol beim Kochen von N.N'-Di-o-tolyl-harnstoff mit Natriumazid und Bleioxyd in Alkohol (STOLLÉ, *B.* **55**, 1293). — Pharmakologische Wirkung: BISCHOFF, SAHYUN, LONG, *J. biol. Chem.* **81**, 330.

N.N'-Di-o-tolyl-N''-anilinothioformyl-guanidin $C_{22}H_{22}N_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von N.N'-Di-o-tolyl-guanidin (S. 445) mit Phenylsenföl in Benzol (Silesia, Verein chem. Fabr., D.R.P. 464319; *C.* **1929** I, 2478; *Frdl.* **16**, 445). — Blättchen. F: 179—180°.

o-Tolylisothiocyanat, o-Tolylthiocarbimid, o-Tolylsenföl $C_8H_7NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : CS$ (H 813; E I 384). *Darst.* Man versetzt eine Suspension von 1 Mol Thiophosgen in Wasser langsam unter starkem Rühren mit einer Lösung von 1 Mol o-Toluidin in Chloroform, trocknet die Chloroform-Lösung und destilliert (DYSON, HUNTER, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 83 T; *C.* **1926** I, 3139; vgl. DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1704). — Stark lichtbrechend (HUNTER, *Chem. N.* **130**, 371; *C.* **1925** II, 650). — Bei der Umsetzung mit Natriumacetessigester (vgl. E I 384) entsteht als Zwischenprodukt Acetylmalonsäure-äthylester-thio-o-toluidid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, das sich leicht unter Bildung von Thioessigsäure-o-toluidid zersetzt (WORRALL, *Am. Soc.* **46**, 2836).

Kupplungsprodukte aus o-Toluidin und Glykolsäure sowie weiteren acyclischen und isocyclischen Oxy-carbonsäuren.

o-Toluidinoessigsäure-äthylester, N-o-Tolyl-glycin-äthylester $C_{11}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 815). D^{15}: 1,053 (VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* **118**, 14). Viscosität bei 20°: V., W. Strömungs-Doppelbrechung: V., W.

o-Toluidin-N.N-diessigsäure, o-Tolyliminodiessigsäure $C_{11}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ (H 816). *B.* Durch Umsetzung von o-Toluidin mit überschüssigem chloressigsaurem Magnesium (KALLE & Co., D.R.P. 375463; *C.* **1924** I, 966; *Frdl.* **14**, 400). — Gibt beim Kochen mit Eisen(III)-sulfat und verd. Schwefelsäure Dimethyl-o-toluidin.

Dimethyläther-α.α'-dicarbonsäure-mono-o-toluidid, Diglykolsäure-mono-o-toluidid $C_{11}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus [Dimethyläther-α.α'-dicarbonsäure]-anhydrid und o-Toluidin in Chloroform (ANSCHÜTZ, JAEGER, *B.* **55**, 673). — Nadeln (aus Wasser). F: 120°. Leicht löslich in Chloroform.

Dimethyläther-α.α'-dicarbonsäure-methylester-o-toluidid, Diglykolsäure-methylester-o-toluidid $C_{12}H_{15}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Dimethyläther-α.α'-dicarbonsäure-methylester-chlorid (E II 3, 173) und o-Toluidin in Chloroform (ANSCHÜTZ, JAEGER, *B.* 55, 677). — Gelbes Öl. Erstarrt bei Raumtemperatur. Kp_{13}: 185°.

S-Aminoformyl-dl-thiomilchsäure-o-toluidid $C_{11}H_{14}O_2N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot S \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dl-α-Brom-propionsäure, o-Toluidin und Kaliumrhodanid in Alkohol (FREDGA, *J. pr.* [2] 123, 119). — Tafeln (aus Alkohol). F: 135—137°.

λ-Oxy-stearinsäure-o-toluidid $C_{25}H_{43}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von λ-Oxy-stearinsäure mit o-Toluidin (THOMS, DECKERT, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* 31, 24; *C.* 1921 I, 489). — Nadeln (aus Alkohol). F: 123°.

Salicylsäure-o-toluidid $C_{14}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (H 821). Darstellung aus Salicylsäure-phenylester und o-Toluidin durch Kochen in 1.2.4-Trichlor-benzol: ALLEN, VAN ALLEN, *Org. Synth.* 26 [1946], 92; durch Erhitzen in 1-Methyl-naphthalin auf 230°: SNYDER, ROWLAND, *Org. Synth.* 26, 93.

Diphenyldisulfid-dicarbonsäure-(2.2')-di-o-toluidid $C_{28}H_{24}O_2N_2S_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot S-]_2$. *B.* Beim Kochen von „Dithiobenzoyl" $C_6H_4{<}{}^{CO}_{S}{>}S$ mit o-Toluidin (MCCLELLAND, GAIT, *Soc.* 1926, 925). Durch Reduktion von 2-o-Tolyl-α.β-benzisothiazolon (Syst. Nr. 4277) mit Schwefelwasserstoff in Alkohol bei 50° (MCCL., G.). — Krystalle (aus Methanol). F: 219—220°.

[4-Oxy-naphthoesäure-(1)]-o-toluidid $C_{18}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Bei längerem Kochen von 4-Oxy-naphthoesäure-(1)-äthylester mit o-Toluidin (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 405440; *C.* 1925 I, 441; *Frdl.* 14, 472). — F: 237—238°. — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: Ges. f. chem. Ind. Basel.

[3-Oxy-naphthoesäure-(2)]-o-toluidid, Naphthol AS-D $C_{18}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ (E I 386). F: 197° (ROWE, LEWIN, *J. Soc. Dyers Col.* 42 [1926], 82). — Gibt mit Chlorsulfonsäure in siedendem Tetrachlorkohlenstoff [4-Sulfo-3-oxy-naphthoesäure-(2)]-o-toluidid (S. 451) (I. G. Farbenind., D.R.P. 482944; *C.* 1930 I, 441; *Frdl.* 16, 506). — Dient als Kupplungskomponente bei der Herstellung von Azofarbstoffen auf der Faser (vgl. hierzu H. E. FIERZ-DAVID, Künstliche organische Farbstoffe [Berlin 1926], S. 120; L. DISERENS, Die neuesten Fortschritte in der Anwendung der Farbstoffe, 2. Aufl., 1. Bd. [Basel 1946], S. 344; A. SCHAEFFER, Handbuch der Färberei, Bd. 1 [Stuttgart 1949], S. 414; vgl. ferner Höchster Farbw., D.R.P. 407563; *Frdl.* 14, 1029; Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 421205; *Frdl.* 14, 1490; I. G. Farbenind., D.R.P. 455638, 459975, 478031, 481448, 497000; *Frdl.* 16, 891, 900, 911, 923, 928).

In saurer Lösung linksdrehendes N-o-Tolyl-asparagin $C_{11}H_{14}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. Zur Konfiguration vgl. LUTZ, *B.* 62, 1916; L., JIRGENSONS, *B.* 63 [1930], 448. — *B.* Aus l (—)-α-Brom-bernsteinsäure-α'-amid und o-Toluidin in verd. Methanol (L., *B.* 62, 1880). — Krystalle (aus Methanol). F: 164—166°. $[\alpha]_D^{20}$: —70,7° (1n-Salzsäure; c = 1). Zeigt in Natronlauge Rechtsdrehung.

Chlormercapto-methylmalonsäure-di-o-toluidid, Chlormercapto-isobernsteinsäure-di-o-toluidid $C_{18}H_{19}O_2N_2ClS = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO)_2C(CH_3) \cdot SCl$. *B.* Aus Methylmalonsäure-di-o-toluidid und Schwefeldichlorid in Benzol, zuletzt bei Siedetemperatur (NAIK, JADHAV, *J. indian chem. Soc.* 3, 268; *C.* 1927 I, 1456). — Krystalle (aus Benzol). F: 150°.

[l-Arabonsäure]-o-toluidid $C_{12}H_{17}O_5N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus dem Lacton der l-Arabonsäure und o-Toluidin bei 150° (VAN MARLE, *R.* 39, 570). — Mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). F: 172°. $[\alpha]_D^{11}$: +56,5° (Wasser).

[d-Galaktonsäure]-o-toluidid $C_{13}H_{19}O_6N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (VAN MARLE, *R.* 39, 569). — Mikroskopische Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 204°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. $[\alpha]_D^{11}$: +49,9° (Wasser).

Kupplungsprodukte aus o-Toluidin und Oxo-carbonsäuren.

Oximinoessigsäure-o-toluidid $C_9H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH{:}N \cdot OH$ (E I 386). Zur Bildung aus o-Toluidin, Chloralhydrat und Hydroxylamin (E I 386) vgl. MAYER, SCHÄFER, ROSENBACH, *Ar.* 1929, 578; WAHL, FAIVRET, *A. ch.* [10] 5, 322.

Acetessigsäure-o-toluidid $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ (H 823; E I 386). *B.* Durch Erhitzen von o-Toluidin mit Acetessigester auf 120—125° im Rohr (NAIK, AVASARE, *Soc.* 121, 2595) oder bei Gegenwart von wenig Pyridin in Xylol auf ca. 135° (FIERZ-DAVID, ZIEGLER, *Helv.* 11, 779). — Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin (N., A.). — Gibt bei der Einw. von Dischwefeldichlorid in siedendem Benzol eine Verbindung $C_{11}H_{11}O_2NS_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C({:}S_2) \cdot CO \cdot CH_3$(?) (F: 167° [Zers.]) (N., A.).

2-Nitro-phenylbrenztraubensäure-äthylester-o-tolylimid $C_{18}H_{18}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Nitro-phenylbrenztraubensäure-äthylester mit o-Toluidin auf dem Wasserbad (WISLICENUS, THOMA, *A.* **436**, 48). — Orangerote Krystalle (aus Alkohol). F: 77—78°.

4-Nitro-phenylbrenztraubensäure-äthylester-o-tolylimid $C_{18}H_{18}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-phenylbrenztraubensäure-äthylester mit o-Toluidin auf 110—115° (WISLICENUS, SCHULTZ, *A.* **436**, 60). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 85°.

Acetophenon-carbonsäure-(2)-o-toluidid $C_{16}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Vgl. 2-o-Tolyl-3-oxy-3-methyl-phthalimidin, E I **21**, 456.

Propiophenon-carbonsäure-(2)-o-toluidid $C_{17}H_{17}O_2N = C_2H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Vgl. 2-o-Tolyl-3-oxy-3-äthyl-phthalimidin, E I **21**, 458.

Indenoxalsäure-äthylester-o-tolylimid $C_{20}H_{19}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C_9H_7$. *B.* Beim Erhitzen von Indenoxalsäure-äthylester (E II **10**, 510) mit o-Toluidin (WISLICENUS, HENTRICH, *A.* **436**, 22). — Dunkelbraune Prismen (aus Alkohol oder Benzol). F: 107—108°. — Sehr zersetzlich.

Diacetylthioessigsäure-o-toluidid $C_{13}H_{15}O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Acetylacetons und o-Tolylsenföl in Äther (WORRALL, *Am. Soc.* **42**, 1061). — Blaßgelbe Tafeln (aus Benzol + Petroläther). F: 126,5—128°.

Disulfocyanessigsäure-o-toluidid $C_{10}H_{10}O_7N_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C(SO_3H)_2 \cdot CN$. *B.* Durch Behandeln von Cyanessigsäure-o-toluidid mit überschüssiger Chlorsulfonsäure in Chloroform (NAIK, AMIN, *J. indian chem. Soc.* **5**, 583; *C.* **1929** I, 994). — Krystalle mit 2 H_2O (aus Wasser). Verkohlt bei 255—265°.

Bis-chlormercapto-malonsäure-di-o-toluidid $C_{17}H_{16}O_2N_2Cl_2S_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO)_2C(S \cdot Cl)_2$. *B.* Beim Kochen von Malonsäure-di-o-toluidid mit Schwefeldichlorid in Benzol (NAIK, JADHAV, *J. indian chem. Soc.* **3**, 267; *C.* **1927** I, 1456). — Nadeln (aus Benzol). F: 160—161°. Schwer löslich in Äther und Petroläther, löslich in Benzol, Alkohol, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumhydrosulfid in verd. Alkohol Malonsäure-di-o-toluidid. Liefert beim Eintragen in rauchende Salpetersäure Malonsäure-bis-[x-nitro-2-methyl-anilid].

Acetondicarbonsäure-di-o-toluidid $C_{19}H_{20}O_3N_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2)_2CO$. *B.* Bei längerem Erhitzen von Acetondicarbonsäure-diäthylester mit o-Toluidin im Rohr auf 120° (NAIK, *Soc.* **119**, 1241). — Krystalle (aus Benzol). F: 167°. — Liefert beim Kochen mit Dischwefeldichlorid in Benzol eine Verbindung $C_{19}H_{18}O_3N_2S_2$ (orangefarbene Krystalle aus Benzol; F: 225° [Zers.]).

Kupplungsprodukte aus o-Toluidin und Oxycarboxysulfonsäuren, Oxyaminen und Aminocarbonsäuren.

[4-Sulfo-3-oxy-naphthoesäure-(2)]-o-toluidid $C_{18}H_{15}O_5NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [3-Oxy-naphthoesäure-(2)]-o-toluidid und Chlorsulfonsäure in siedendem Tetrachlorkohlenstoff (I. G. Farbenind., D.R.P. 482944; *C.* **1930** I, 441; *Frdl.* **16**, 506). — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: I. G. Farbenind., D.R.P. 454771, 482944; *Frdl.* **16**, 506, 890.

$\cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$; $\cdot OH$; SO_3H

Trimethyl-[β-(methyl-o-toluidino)-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{24}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ (E I 387).

E I 387, Z. 16 v. o. vor „Blättchen" schalte ein „Bromid $C_{13}H_{23}N_2 \cdot Br$".

β-o-Toluidino-propionsäure-o-toluidid $C_{17}H_{20}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure auf β-[N-p-Toluolsulfonyl-o-toluidino]-propionsäure-o-toluidid (S. 452) oder auf 1-p-Toluolsulfonyl-4-oxo-8-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (CLEMO, PERKIN, *Soc.* **127**, 2303). — Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 126°.

Kupplungsprodukte aus o-Toluidin und anorganischen Säuren.

N-Chlor-[acet-o-toluidid] $C_9H_{10}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$ (H 829). Gleichgewicht der Hydrolyse zu Acet-o-toluidid und unterchloriger Säure bei 25° in Wasser: SOPER, *Soc.* **1925**, 101; in 20%iger Essigsäure: S., SMITH, *Soc.* **1928**, 140.

Methansulfonsäure-o-toluidid $C_8H_{11}O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Methansulfonsäure-chlorid und o-Toluidin in Benzol (MARVEL, HELFRICK, BELSLEY, *Am. Soc.* **51**, 1273). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 103°. Löslich in 10%iger Natronlauge.

4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-o-toluidid $C_{13}H_{12}O_2NBrS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4Br$ (E I 387). F: 116° (MARVEL, SMITH, *Am. Soc.* 45, 2697). Unlöslich in 10%iger Natronlauge.

o-Toluolsulfonsäure-o-toluidid $C_{14}H_{15}O_2NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (H 830). Gibt bei der Chlorierung in Tetrachloräthan bei 50° 5-Chlor-2-[o-toluolsulfamino]-toluol (SCHULOFF, POLLACK, RIESS, *B.* 62, 1852).

4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-o-toluidid $C_{14}H_{14}O_4N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3$. Aus Eisessig. F: 177° (SCHULOFF, POLLACK, RIESS, *B.* 62, 1852). — Wird durch Chlor in Tetrachloräthan bei Temperaturen bis 110° nicht verändert.

p-Toluolsulfonsäure-o-toluidid $C_{14}H_{15}O_2NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (H 830; E I 387). Gibt bei der Chlorierung in Tetrachloräthan bei 50° 5-Chlor-2-[p-toluolsulfamino]-toluol (SCHULOFF, POLLACK, RIESS, *B.* 62, 1851). Beim Behandeln mit Salpetersäure bei 60—70° bildet sich 5-Nitro-2-[p-toluolsulfamino]-toluol; bei höherer Temperatur erhält man ein Gemisch von Nitrierungsprodukten, aus dem nach der Hydrolyse 3.5-Dinitro-2-amino-toluol und wenig 3-Nitro-2-amino-toluol isoliert wurden (MORGAN, CHALLENOR, *Soc.* 119, 1544).

2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-o-toluidid $C_{14}H_{14}O_4N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3$. Aus Alkohol. F: 128° (SCHULOFF, POLLACK, RIESS, *B.* 62, 1852). — Gibt mit Chlor in Tetrachloräthan bei 50° 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-[4-chlor-2-methyl-anilid].

Benzylsulfonsäure-o-toluidid $C_{14}H_{15}O_2NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylsulfonsäurechlorid und o-Toluidin in Benzol (MARVEL, GILLESPIE, *Am. Soc.* 48, 2943). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 83°. Löslich in verd. Alkalien.

1-Neopentyl-benzol-sulfonsäure-(4)-o-toluidid, 1-[β.β-Dimethyl-propyl]-benzol-sulfonsäure-(4)-o-toluidid $C_{18}H_{23}O_2NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_3$. Tafeln (aus Äther), Blätter (aus Methanol). F: 156—157° (korr.) (BYGDÉN, *J. pr.* [2] 100, 16). Sehr schwer löslich in Ligroin, ziemlich schwer in Methanol und Alkohol, leichter in anderen organischen Lösungsmitteln.

β-Naphthalinsulfonsäure-o-toluidid $C_{17}H_{15}O_2NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$. Aus Alkohol. F: 136° (SCHULOFF, POLLACK, RIESS, *B.* 62, 1852). — Gibt mit Chlor in Tetrachloräthan bei 50° β-Naphthalinsulfonsäure-[4-chlor-2-methyl-anilid].

[d-Campher]-sulfonsäure-(3)-o-toluidid, [d-Campher]-α-sulfonsäure-o-toluidid $C_{17}H_{23}O_3NS$, Formel I. *B.* Beim Erwärmen von [d-Campher]-α-sulfochlorid mit o-Toluidin in Benzol auf dem Wasserbad (FRÈREJACQUE, *C. r.* 187, 895; *A. ch.* [10] 14 [1930], 201). — Blätter (aus Alkohol). F: 117°. $[\alpha]_D$: —40,2° (Alkohol; c = 2), —91,7° (Chloroform; c = 2), —141,5° und —137° (Benzol; c = 1 und 6). Rotationsdispersion in Alkohol, Chloroform und Benzol: FR., *A. ch.* [10] 14, 201. Ist in wäßriger und alkoholischer Kalilauge rechtsdrehend. Unlöslich in Petroläther. Die Lösung in alkoh. Kalilauge scheidet allmählich einen gelatinösen Niederschlag aus.

```
I.  H2C—C(CH3)—CO                      II.        CH2·SO2·NH·C6H4·CH3
     |   C(CH3)2  |                         H2C—C————CO
    H2C—CH ——— CH·SO2·NH·C6H4·CH3            |  C(CH3)2 |
                                            H2C—CH ——— CH2
```

[d-Campher]-sulfonsäure-(1¹)-o-toluidid, [d-Campher]-β-sulfonsäure-o-toluidid $C_{17}H_{23}O_3NS$, Formel II. F: 112° (FRÈREJACQUE, *A. ch.* [10] 14 [1930], 207). $[\alpha]_{546,1}$: +60,2° (Chloroform; c = 1), +60° (Alkohol), +8,8° (alkoh. Kalilauge).

Methansulfonsäure-[äthyl-o-toluidid] $C_{10}H_{15}O_2NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)\cdot SO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Methansulfonsäure-chlorid und Äthyl-o-toluidin in Benzol (MARVEL, HELFRICK, BELSLEY, *Am. Soc.* 51, 1273). — Öl.

N-p-Toluolsulfonyl-β-o-toluidino-propionsäure $C_{17}H_{19}O_4NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von p-Toluolsulfonsäure-o-toluidid mit β-Chlorpropionsäure in verd. Natronlauge (CLEMO, PERKIN, *Soc.* 127, 2302). — Prismen (aus Benzol). F: 127—128°. — Gibt beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 100° 4-Oxo-8-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und dessen 1-p-Toluolsulfonyl-Derivat.

β-[N-p-Toluolsulfonyl-o-toluidino]-propionsäure-o-toluidid $C_{24}H_{26}O_3N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung beim Behandeln mit Thionylchlorid und Umsetzen des Chlorids mit o-Toluidin (CLEMO, PERKIN, *Soc.* 127, 2303). — Wird von kalter konzentrierter Schwefelsäure zu β-o-Toluidinopropionsäure-o-toluidid, von siedender Salzsäure zu (nicht näher beschriebener) β-o-Toluidinopropionsäure hydrolysiert.

o-Tolyl-sulfamidsäure $C_7H_9O_3NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_3H$ (H 831). *B.* Das Ammoniumsalz erhält man beim Erwärmen von o-Toluidin mit Sulfamidsäure auf dem Wasserbad; das von PAAL, JÄNICKE (*B.* 28, 3162; vgl. H 831) erhaltene Präparat war das Ammoniumsalz

der 6-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) (QUILICO, *G.* **56**, 625). Das o-Toluidinsalz entsteht beim Kochen von Monoisoamylsulfat mit o-Toluidin (POPELIER, *Bl. Soc. chim. Belg.* **35**, 275; *C.* **1927** I, 268). — Ammoniumsalz. Blättchen. F: 185° (QU.). Sehr leicht löslich in Wasser und Methanol. — Anilinsalz $C_6H_7N + C_7H_9O_3NS$. Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 200—210° (P.). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Anilin, unlöslich in Äther und Alkohol. — o-Toluidinsalz $C_7H_9N + C_7H_9O_3NS$. Gleicht dem Anilinsalz (P.).

N-Nitroso-N-methyl-o-toluidin, Methyl-o-tolyl-nitrosamin $C_8H_{10}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot CH_3$ (H 831). *B.* Beim Kochen von Dimethyl-o-toluidin mit Tetranitromethan und Pyridin in Alkohol (SCHMIDT, FISCHER, *B.* **53**, 1539; D.R.P. 343249; *C.* **1922** II, 202; *Frdl.* **13**, 235). — $Kp_{1,5}$: 89—90°.

N-Nitroso-N-äthyl-o-toluidin, Äthyl-o-tolyl-nitrosamin $C_9H_{12}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot C_2H_5$ (H 831). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (SCHMIDT, FISCHER, *B.* **53**, 1540). — Hellgelbes Öl. $Kp_{0,6}$: 83—84° (SCH., F.). — Wird durch Schwefeldioxyd in siedender verdünnter Schwefelsäure zu Äthyl-o-toluidin reduziert (AGFA, D.R.P. 377589; *C.* **1924** I, 964; *Frdl.* **14**, 399).

Phosphorsäure-o-phenylenester-o-toluidid-o-tolylimid, o-Phenylen-[N.N′-di-o-tolyl]-phosphamidin $C_{20}H_{19}O_2N_2P = \frac{CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N}{CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH} \gg P <\frac{O}{O}> C_6H_4$. *B.* Beim Zutropfen von etwas mehr als 6 Mol o-Toluidin in Benzol zu einer Lösung von Brenzcatechyl-phosphortrichlorid (E II **6**, 786) in Benzol bei 0° und anschließenden Kochen (ANSCHÜTZ, *A.* **454**, 114). — F: 226° bis 228° (unter geringer Zersetzung). [BÄRMANN]

Substitutionsprodukte des o-Toluidins.

5-Fluor-2-amino-toluol, 4-Fluor-2-methyl-anilin C_7H_8NF, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 5-Fluor-2-nitro-toluol mit Zinn und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (SCHIEMANN, *B.* **62**, 1803). — Flüssigkeit. Kp_{20}: 97°; Kp_{16}: 94°. Färbt sich am Licht oder in der Wärme rot. — Pikrat $C_7H_8NF + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 199° (Sintern und Braunfärbung bei 192°).

[Formel: CH_3; $\cdot NH_2$; $F\cdot$]

5-Fluor-2-benzamino-toluol $C_{14}H_{12}ONF = CH_3 \cdot C_6H_3F \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 166° (SCHIEMANN, *B.* **62**, 1803).

5-Fluor-2-[4-nitro-benzamino]-toluol $C_{14}H_{11}O_3N_2F = CH_3 \cdot C_6H_3F \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 5-Fluor-2-amino-toluol und 4-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin (SCHIEMANN, *B.* **62**, 1804). — Nadeln (aus Alkohol). F: 168°.

ω.ω.ω-Trifluor-2-amino-toluol, 2-Trifluormethyl-anilin, 2-Amino-benzotrifluorid $C_7H_6NF_3 = CF_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von ω.ω.ω-Trifluor-2-nitro-toluol mit Zinn und Salzsäure (ROUCHE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **13**, 351; *C.* **1927** II, 1817). — Flüssigkeit. Erstarrt bei —34,7°. Kp_{21}: 73°. Mit Wasserdampf flüchtig.

ω.ω.ω-Trifluor-2-acetamino-toluol $C_9H_8ONF_3 = CF_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Krystalle. F: 94° (ROUCHE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **13**, 351; *C.* **1927** II, 1817).

3-Chlor-2-amino-toluol, 6-Chlor-2-methyl-anilin C_7H_8NCl, s. nebenstehende Formel (E I 388). *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei längerer Einw. von bei 0° gesättigter Salzsäure auf 2-Azido-toluol (E II **5**, 273) (BAMBERGER, *A.* **424**, 255; **443**, 204, 205) oder auf o-Tolylhydroxylamin (Syst. Nr. 1933) (B., *A.* **424**, 299; **441**, 301, 303). Leicht flüchtig aus salzsaurer Lösung mit Wasserdampf (B., *A.* **443**, 205).

[Formel: CH_3; $\cdot NH_2$; $\cdot Cl$]

3-Chlor-2-acetamino-toluol $C_9H_{10}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylieren von 3-Chlor-2-amino-toluol (BAMBERGER, *A.* **424**, 300; 441, 303; **443**, 205). — Krystalle (aus Wasser). F: 165—165,5°[1]). — Läßt sich nur schwer verseifen (B., *A.* **443**, 205).

4-Chlor-2-amino-toluol, 5-Chlor-2-methyl-anilin C_7H_8NCl, s. nebenstehende Formel (H 835; E I 389). *B.* Durch Reduktion von 4-Chlor-2-nitro-toluol in siedender wäßrig-alkoholischer Natriumdisulfid- oder Natriumtrisulfid-Lösung (HODGSON, ANDERSON, *Soc.* **125**, 2195). In geringer Menge neben anderen Produkten aus o-Tolylhydroxylamin (Syst. Nr. 1933) durch längere Einw. von bei 0° gesättigter Salzsäure (BAMBERGER, *A.* **424**, 300; **441**, 301). — F: 26—26,5° (B.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (H., A.). — Überführung in einen Küpenfarbstoff: I. G. Farbenind., D.R.P. 469342; *C.* **1929** I, 1156; *Frdl.* **16**, 1080. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 386054, 390627, 393267, 399061, 399965, 402868, 421205; *Frdl.* **14**, 1006, 1014—1024, 1491.

[Formel: CH_3; $\cdot NH_2$; Cl]

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] fand DE CRAUW, *R.* **50** [1931], 772, bei einem durch Chlorieren von 2-Acetamino-toluol erhaltenen 3-Chlor-2-acetamino-toluol F: 110°.

4-Chlor-2-acetamino-toluol $C_9H_{10}ONCl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 835; E I 389). Liefert beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig + Schwefelsäure bei 10—15° 4-Chlor-3-nitro-2-acetamino-toluol und 4-Chlor-5-nitro-2-acetamino-toluol (KENNER, TOD, WITHAM, *Soc.* 127, 2346).

5-Chlor-2-methyl-phenylsenföl $C_8H_6NClS = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot N{:}CS$. *B.* Durch Behandeln von 4-Chlor-2-amino-toluol mit Thiophosgen in Wasser (DYSON, *Perfum. essent. Oil Rec.* 19, 173; *C.* 1928 II, 2007). — Stechend riechendes Öl. Kp: 272°.

3-Oxy-naphthoesäure-(2)-[5-chlor-2-methyl-anilid] $C_{18}H_{14}O_2NCl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 421205; *Frdl.* 14, 1490; I. G. Farbenind., D.R.P. 454771; *Frdl.* 16, 890.

5-Chlor-2-amino-toluol, 4-Chlor-2-methyl-anilin C_7H_8NCl, s. nebenstehende Formel (H 835). *B.* Als Hauptprodukt bei längerer Einw. von bei 0° gesättigter Salzsäure auf 2-Azido-toluol (E II 5, 273) (BAMBERGER, *A.* 424, 255; 443, 205) oder auf o-Tolylhydroxylamin (Syst. Nr. 1933) (B., *A.* 424, 299, 300; 441, 301). Durch Verseifung von p-Toluolsulfonsäure-[4-chlor-2-methyl-anilid] oder anderen Arylsulfonsäure-[4-chlor-2-methyl-aniliden] mit 80%iger Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur (SCHULOFF, POLLACK, RIESS, *B.* 62, 1847, 1852). — F: 30—31° (B., *A.* 441, 302). Kp_{18}: 118—120° (v. AUWERS, SCHWEGLER, *B.* 58, 1226). — Gibt beim Behandeln in konz. Schwefelsäure mit Salpeterschwefelsäure bei —5° bis 0° ausschließlich 5-Chlor-4-nitro-2-amino-toluol (vgl. H 835) (I. G. Farbenind., D.R.P. 510306; *C.* 1931 I, 1011; *Frdl.* 16, 369). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 386054, 390627, 390666, 391984, 393267, 393722, 395917, 399965, 402868, 421205; *Frdl.* 14, 1007—1025, 1491. — Hydrochlorid. Schwer löslich in kaltem Wasser (B., *A.* 441, 302). — Sulfat. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (B., *A.* 441, 302).

5-Chlor-2-acetamino-toluol $C_9H_{10}ONCl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 836). *B.* Bei 12-stdg. Aufbewahren von 2-Acetamino-toluol mit rauchender Salzsäure und 2,3%igem Wasserstoffperoxyd (LEULIER, *Bl.* [4] 35, 1328). — F: 143,5—144° (BAMBERGER, *A.* 441, 302).

5-Chlor-2-benzamino-toluol $C_{14}H_{12}ONCl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Benzol). F: 165—166° (v. AUWERS, SCHWEGLER, *B.* 58, 1226). Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Äther und Benzin. — Die Lösung in Eisessig liefert beim Einleiten von nitrosen Gasen (aus As_2O_3 und Salpetersäure) unterhalb 18° eine Nitrosoverbindung, die beim Stehenlassen oder Erwärmen mit Benzol in 5-Chlor-indazol (Syst. Nr. 3473) übergeht.

4-Chlor-2-methyl-phenylsenföl $C_8H_6NClS = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot N{:}CS$. *B.* Durch Behandeln von 5-Chlor-2-amino-toluol mit Thiophosgen in Wasser (DYSON, *Perfum. essent. Oil Rec.* 19, 173; *C.* 1928 II, 2007). — Nadeln (aus Chloroform). F: 34°.

3-Oxy-naphthoesäure-(2)-[4-chlor-2-methyl-anilid] $C_{18}H_{14}O_2NCl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von 5-Chlor-2-amino-toluol mit 3-Oxy-naphthoesäure-(2) in Toluol bei Gegenwart von Phosphortrichlorid (ROWE, LEWIN, *J. Soc. Dyers Col.* 42 [1926], 82). — Prismen (aus Eisessig). F: 253° (R., L.). — Wird beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure verseift (R., L.). Beim Erwärmen mit Schwefelsäuremonohydrat auf 90° erfolgt Sulfurierung des Naphthalinkerns (Höchster Farbw., D.R.P. 397313; *C.* 1924 II, 1023; *Frdl.* 14, 473), wobei ein Gemisch verschiedener Sulfonsäuren entsteht (I. G. Farbenind., D.R.P. 482944; *C.* 1930 I, 441; *Frdl.* 16, 506). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen („Naphthol AS-TR"): Höchster Farbw., D.R.P. 407563; *Frdl.* 14, 1030; Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 421205; *Frdl.* 14, 1491; I. G. Farbenind., D.R.P. 478031, 480826; *Frdl.* 16, 901, 911; L. DISERENS, Die neuesten Fortschritte in der Anwendung der Farbstoffe, 2. Aufl., 1. Bd. [Basel 1946], S. 346.

7-Brom-3-oxy-naphthoesäure-(2)-[4-chlor-2-methyl-anilid] $C_{18}H_{13}O_2NClBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Umsetzung von 7-Brom-3-oxy-naphthoesäure-(2) mit 5-Chlor-2-amino-toluol (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 396519; *C.* 1924 II, 2791; *Frdl.* 14, 1021). — Krystalle (aus Eisessig). F: 257—258° (unkorr.). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron.

4-Sulfo-3-oxy-naphthoesäure-(2)-[4-chlor-2-methyl-anilid] $C_{18}H_{14}O_5NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Chlorsulfonsäure auf 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-[4-chlor-2-methyl-anilid] in Tetrachlorkohlenstoff (I. G. Farbenind., D.R.P. 482944; *C.* 1930 I, 441; *Frdl.* 16, 506). — Körniges Pulver.

5-Chlor-2-o-toluolsulfamino-toluol $C_{14}H_{14}O_2NClS = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf o-Toluolsulfonsäure-[2-methyl-anilid] in indifferenten Lösungsmitteln bei 50° (SCHULOFF, POLLACK, RIESS, *B.* 62, 1852). — Krystalle (aus Alkohol). F: 154°.

5-Chlor-2-p-toluolsulfamino-toluol $C_{14}H_{14}O_2NClS = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (SCHULOFF, POLLACK, RIESS, *B.* **62**, 1851). — Krystalle (aus Alkohol). F: 143°. — Beim Nitrieren mit verd. Salpeterschwefelsäure bei 70° entsteht 5-Chlor-3-nitro-2-p-toluolsulfamino-toluol.

2-Nitro-toluolsulfonsäure-(4)-[4-chlor-2-methyl-anilid] $C_{14}H_{13}O_4N_2ClS = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (SCHULOFF, POLLACK, RIESS, *B.* **62**, 1852). — Krystalle (aus Alkohol). F: 139°.

β-Naphthalinsulfonsäure-[4-chlor-2-methyl-anilid] $C_{17}H_{14}O_2NClS = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (SCHULOFF, POLLACK, RIESS, *B.* **62**, 1852). — Krystalle (aus Alkohol). F: 179°.

6-Chlor-2-amino-toluol, 3-Chlor-2-methyl-anilin C_7H_8NCl, s. nebenstehende Formel (H 836; E I 389). *B.* und *Darst.* Durch Reduktion von 6-Chlor-2-nitro-toluol mit Eisenpulver in siedender verdünnter roher Salzsäure (vgl. E I 389) (H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 154; MORGAN, GLOVER, *Soc.* **125**, 1598). — Kp: 240° (F.-D., BL.); Kp_{13}: 121° (v. AUWERS, DEMUTH, *A.* **451**, 293). — Durch Verbacken des sauren Sulfats bei 140—180° entsteht 2-Chlor-6-amino-toluol-sulfonsäure-(3) (I. G. Farbenind., D.R.P. 498049; *C.* **1930** II, 306; *Frdl.* **16**, 383). Beim Behandeln mit Schwefelsäuremonohydrat und rauchender Schwefelsäure bei 70—90° erhält man 6-Chlor-2-amino-toluol-sulfonsäure-(3); mit der doppelten Menge rauchender Schwefelsäure bei 140° gelangt man zu 6-Chlor-2-amino-toluol-disulfonsäure-(3.5) (I. G. Farbenind.). — Anwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 390627; *C.* **1924** I, 2906; *Frdl.* **14**, 1023; vgl. a. ROWE, LEWIN, *J. Soc. Dyers Col.* **42** [1926], 82.

6-Chlor-2-formamino-toluol $C_8H_8ONCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CHO$. Liefert beim Bromieren und Verseifen des erhaltenen Produkts 6-Chlor-5-brom-2-amino-toluol (Farbwerke Höchst, Priv.-Mitt.).

6-Chlor-2-acetamino-toluol $C_9H_{10}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 836; E I 389). Gibt bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,5) in der Kälte oder mit Kaliumnitrat und konz. Schwefelsäure 6-Chlor-3-nitro-2-acetamino-toluol und andere Produkte (MORGAN, GLOVER, *Soc.* **125**, 1601).

6-Chlor-2-benzamino-toluol $C_{14}H_{12}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 836). Nadeln (aus Xylol). F: 169—170° (v. AUWERS, DEMUTH, *A.* **451**, 293). Leicht löslich in Aceton, schwer in Eisessig und Benzol. — Liefert beim Behandeln mit salpetriger Säure in Eisessig und Erhitzen des Reaktionsprodukts in Benzol 4-Chlor-indazol.

E I 389, Z. 29—30 v. o. Die Überschrift muß lauten:

„Oxalsäure-nitril-[N.N'-bis-(3-chlor-2-methyl-phenyl)-amidin], N.N'-Bis-(3-chlor-2-methyl-phenyl)-cyanformamidin".

6-Chlor-2-p-toluolsulfamino-toluol $C_{14}H_{14}O_2NClS = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 6-Chlor-2-amino-toluol mit p-Toluolsulfochlorid auf dem Wasserbad, zuletzt unter Zusatz von gesättigter Natriumdicarbonat-Lösung (MORGAN, GLOVER, *Soc.* **125**, 1598). — Prismen (aus Eisessig oder Alkohol). F: 119°. Leicht löslich in kaltem Äther, Aceton und Chloroform, schwer in kaltem Benzol und Alkohol, sehr schwer in Petroläther. — Läßt sich durch längeres Erhitzen mit verd. Salpetersäure auf dem Wasserbad zu 6-Chlor-5-nitro-2-p-toluolsulfamino-toluol nitrieren.

5.6-Dichlor-2-amino-toluol $C_7H_7NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifen von 5.6-Dichlor-2-acetamino-toluol mit 50%iger Schwefelsäure bei 90° (SILVESTER, WYNNE, *Soc.* **1936**, 694). — Nadeln (aus Alkohol). F: 32—33° (I. G. Farbenind., Priv.-Mitt.), 33° (S., W.)[1]. Kp_{739}: 288—290° (S., W.). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: I. G. Farbenind., E.P. 302601; *C.* **1929** I, 2703.

3-Brom-2-amino-toluol, 6-Brom-2-methyl-anilin C_7H_8NBr, Formel I auf S. 456 (H 837). *B.* Durch Reduktion von 3-Brom-2-nitro-toluol in Eisessig mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure unterhalb 50° (BURTON, HAMMOND, KENNER, *Soc.* **1926**, 1803). — Kp_{2-3}: 105—107° (KONDO, ISHIWATA, *B.* **70** [1937], 2437).

3-Brom-2-acetamino-toluol $C_9H_{10}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Acetanhydrid und Acetylchlorid auf 3-Brom-2-amino-toluol (BURTON, HAMMOND, KENNER, *Soc.* **1926**, 1803). — Nadeln (aus Benzol). F: 166°.

[1]) VECCHIOTTI (*G.* **56**, 160) und VECCHIOTTI, COPERTINI (*G.* **59**, 531) geben für ein auf anderem Wege dargestelltes Präparat die abweichenden Schmelzpunkte 162—163° bzw. 41—42° an.

4-Brom-2-amino-toluol, 5-Brom-2-methyl-anilin C_7H_8NBr, Formel II (H 838). Einw. von Stickoxyden: VARMA, KRISHNAMURTHY, *J. indian chem. Soc.* **3**, 325; *C.* **1927** I, 1433; vgl. RINKES, *R.* **46**, 506.

4-Brom-2-acetamino-toluol $C_9H_{10}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (E I 389). Nadeln (aus Benzol). F: 165,5° (korr.) (COFFEY, *Soc.* **1926**, 640).

4-Brom-2-benzamino-toluol $C_{14}H_{12}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. F: 160° (korr.) COFFEY, *Soc.* **1926**, 640).

I. (CH_3; $\cdot NH_2$; $\cdot Br$) II. (CH_3; $\cdot NH_2$; Br) III. (CH_3; $\cdot NH_2$; $Br \cdot$)

5-Brom-2-amino-toluol, 4-Brom-2-methyl-anilin C_7H_8NBr, Formel III (H 838; E I 389). *B.* Als Hauptprodukt durch längere Einw. von gesättigter wäßriger Bromwasserstoffsäure auf o-Tolylhydroxylamin (Syst. Nr. 1933) in der Kälte (BAMBERGER, *A.* **424**, 300; **441**, 304). — Mit Wasserdampf flüchtig (RESSY, ORTODOCSU, *Bl* [4] **33**, 639). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_7H_8NBr + C_6H_3O_6N_3$. Rot. F: 107° (HERTEL, *A.* **451**, 193). — Pikrat $C_7H_8NBr + C_6H_3O_7N_3$. Gelb. F: 196—200° (H.).

5-Brom-2-acetamino-toluol $C_9H_{10}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 839; E I 389). *B.* Durch Bromieren von 5 g 2-Acetamino-toluol mit 6 cm³ 99%iger Bromwasserstoffsäure und 30 cm³ 2,3%igem Wasserstoffperoxyd (LEULIER, *Bl.* [4] **35**, 1329). — Krystalle (aus Ligroin). F: 159—160°; der Schmelzpunkt der aus Alkohol umkrystallisierten Substanz liegt 2—3° tiefer (BAMBERGER, *A.* **441**, 305).

5-Brom-2-benzamino-toluol $C_{14}H_{12}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol Brom auf Benzoesäure-o-toluidid in essigsaurer Lösung (RESSY, ORTODOCSU, *Bl.* [4] **33**, 639). — Blättchen. F: 115°.

Malonsäure-bis-[4-brom-2-methyl-anilid] $C_{17}H_{16}O_2N_2Br_2 = (CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO)_2CH_2$. *B.* Durch Kondensation von Malonsäurediäthylester mit 5-Brom-2-amino-toluol (BACKES, WEST, WHITELEY, *Soc.* **119**, 377). Aus Brommalonsäure-bis-[4-brom-2-methyl-anilid] oder Dibrommalonsäure-bis-[4-brom-2-methyl-anilid] durch Reduktion mit Kaliumjodid in Eisessig oberhalb 60°, langsamer bei Raumtemperatur (B., W., WH., *Soc.* **119**, 360, 377). — Prismen (aus Alkohol oder aus Alkohol + Eisessig). F: 216° (geringe Zersetzung).

Brommalonsäure-bis-[4-brom-2-methyl-anilid] $C_{17}H_{15}O_2N_2Br_3 = (CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO)_2CHBr$. *B.* Durch Behandeln von Malonsäure-di-o-toluidid mit 3,4 Mol Brom in heißem Eisessig + Chloroform (BACKES, WEST, WHITELEY, *Soc.* **119**, 377). — Nadeln (aus Eisessig). F: 233°. — Gibt bei Einw. von Kaliumjodid in Eisessig Malonsäure-bis-[4-brom-2-methyl-anilid]. Beim Behandeln der essigsauren Lösung mit 1,5 Mol Brom in Chloroform bei Raumtemperatur erhält man Dibrommalonsäure-bis-[4-brom-2-methyl-anilid].

Dibrommalonsäure-bis-[4-brom-2-methyl-anilid] $C_{17}H_{14}O_2N_2Br_4 = (CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO)_2CBr_2$. *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. — Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 138° (BACKES, WEST, WHITELEY, *Soc.* **119**, 377). — Wird durch Kaliumjodid in Eisessig zu Malonsäure-bis-[4-brom-2-methyl-anilid] reduziert.

4-Brom-2-methyl-phenylthioharnstoff $C_8H_9N_2BrS = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von 4-Brom-2-methyl-phenylsenföl mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1703, 1706). — Tafeln. F: 194° (HUNTER, STYLES, *Soc.* **1928**, 3025), 186° (korr.) (D., G.). — Geht beim Kochen mit Brom in Chloroform und Behandeln des Reaktionsprodukts mit schwefliger Säure und Ammoniak in 6-Brom-2-amino-4-methyl-benzthiazol (Syst. Nr. 4278) über (H., ST.; vgl. H., *Soc.* **1930**, 127 Anm.).

N-Propyl-N-[4-brom-2-methyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{11}H_{15}N_2BrS = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Brom-2-methyl-phenylsenföl mit überschüssigem Propylamin in alkoh. Lösung (HUNTER, STYLES, *Soc.* **1928**, 3026). — Nadeln (aus Methanol). F: 79°.

N-Heptyl-N'-[4-brom-2-methyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{15}H_{23}N_2BrS = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (HUNTER, STYLES, *Soc.* **1928**, 3027). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 71°.

N.N'-Bis-[4-brom-2-methyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{15}H_{14}N_2Br_2S = (CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH)_2CS$. *B.* Aus 5-Brom-2-amino-toluol durch Kochen mit Thiophosgen in Wasser (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1703, 1706) oder mit 4-Brom-2-methyl-phenylsenföl in Alkohol (D., *Perfum. essent. Oil Rec.* **19**, 173; *C.* **1928** II, 2007). — Nadeln. F: 178° (D.), 159° (korr.) (D., G.).

4-Brom-2-methyl-phenylsenföl $C_8H_6NBrS = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot N:CS$. *B.* Durch Behandeln von 5-Brom-2-amino-toluol mit der äquimolekularen Menge Thiophosgen in Wasser (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1702, 1706; D., *Perfum. essent. Oil Rec.* **19**, 173; *C.* **1928** II, 2007). — Gelbliche Nadeln von anisartigem Geruch (aus Chloroform). F: 48—49° (korr.) (D., G.), 32° (D.).

3-Oxy-naphthoesäure-(2)-[4-brom-2-methyl-anilid] $C_{18}H_{14}O_2NBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-chlorid und 5-Brom-2-amino-toluol in Wasser oder besser Toluol bei Gegenwart von Natriumcarbonat (RYBERG, *Textile Colorist* **51**, 512; *C.* **1929** II, 2886). — Braune Krystalle (aus Methanol). F: 282—285°.

Oximinoessigsäure-[4-brom-2-methyl-anilid] $C_9H_9O_2N_2Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Durch Erwärmen von 5-Brom-2-amino-toluol mit Chloralhydrat und Hydroxylaminhydrochlorid auf dem Wasserbad und Hydrolyse des entstandenen Amidins (RESSY, ORTODOCSU, *Bl.* [4] **33**, 639). — F: 181°. — Gibt beim Erwärmen mit Schwefelsäure 5-Brom-7-methyl-isatin (Syst. Nr. 3221).

5-Brom-2-acetylnitrosamino-toluol $C_9H_9O_2N_2Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot N(NO) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen [aus As_2O_3 und Salpetersäure (D: 1,4)] in eine kalte Lösung von 5-Brom-2-acetamino-toluol in Eisessig unter Kühlung (v. AUWERS, LANGE, *B.* **55**, 1162). — Gelbliche Schuppen (aus verd. Methanol). F: 68—69°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, ziemlich schwer in Benzin. — Liefert bei 12-stdg. Stehenlassen in trockenem Benzol und folgendem Erwärmen auf 60° 5-Brom-indazol (Syst. Nr. 3473).

6-Brom-2-acetamino-toluol $C_9H_{10}ONBr$, Formel I (H 839; E I 390). Nadeln (aus Benzol). F: 164,5° (korr.) (COFFEY, *Soc.* **1926**, 641).

6-Chlor-5-brom-2-amino-toluol C_7H_7NClBr, Formel II. *B.* Durch Bromieren von 6-Chlor-2-formamino-toluol und Verseifen des erhaltenen Produkts (Farbwerke Höchst, Priv.-Mitt.). — F: 54—55°. — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: I. G. Farbenind., E.P. 302601; *C.* **1929** I, 2704.

3.5-Dibrom-2-amino-toluol, 4.6-Dibrom-2-methyl-anilin $C_7H_7NBr_2$, Formel III (H 840; E I 390). *B.* Neben anderen Produkten bei längerer Einw. von gesättigter wäßriger Bromwasserstoffsäure auf o-Tolylhydroxylamin (Syst. Nr. 1933) in der Kälte (BAMBERGER, *A.* **424**, 300; **441**, 305). — $2C_7H_7NBr_2 + ZnCl_2$. Rötliche Krystalle. Wird bei 200° dunkel und schmilzt bei 211° (HANN, SPENCER, *J. Washington Acad.* **15**, 164; *C.* **1925** II, 166). — $2C_7H_7NBr_2 + CdCl_2$.

I. (CH_3; Br·; ·NH·CO·CH_3) II. (CH_3; Cl·; ·NH_2; Br·) III. (CH_3; ·NH_2; Br·; ·Br) IV. (CH_3; Br·; ·NH_2; Br·)

Krystalle. Schmilzt nicht unterhalb 200° (H., SP.). Leicht löslich in kaltem Alkohol. Wird am Licht und an der Luft schnell rot. — $2C_7H_7NBr_2 + CdBr_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht unterhalb 225° (H., SP.). — $2C_7H_7NBr_2 + HgCl_2$. Nadeln (aus Alkohol). Wird bei 80° dunkel und schmilzt bei ca. 120° (H., SP.). Färbt sich beim Aufbewahren schnell hellrot.

3.5-Dibrom-2-acetamino-toluol $C_9H_9ONBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 840). *B.* Durch Kochen von 3.5-Dibrom-2-amino-toluol mit Acetanhydrid (v. AUWERS, LOHR, *J. pr.* [2] **108**, 315). — F: 205—205,5° (BAMBERGER, *A.* **441**, 305). — Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine Lösung von 3.5-Dibrom-2-acetamino-toluol in Eisessig bei 10—15° und Kochen der erhaltenen Nitrosoverbindung (gelbe Krystalle, die ungereinigt bei 56—57° schmelzen) in trockenem Benzol erhält man 5.7-Dibrom-indazol (Syst. Nr. 3473) (v. AU., L.).

4.6-Dibrom-2-methyl-phenylsenföl $C_8H_5NBr_2S = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot N:CS$. *B.* Beim Behandeln von 3.5-Dibrom-2-amino-toluol mit Thiophosgen in Wasser (DYSON, GEORGE, HUNTER, *Soc.* **1927**, 444). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: ca. 25°. Kp: 280°.

5.6-Dibrom-2-amino-toluol, 3.4-Dibrom-2-methyl-anilin $C_7H_7NBr_2$, Formel IV (vgl. E I 390). Über eine als 5.6-Dibrom-2-amino-toluol bezeichnete Verbindung vom Schmelzpunkt 44—45° (das Acetylderivat schmilzt bei 198—199°) vgl. VECCHIOTTI, COPERTINI, *G.* **59**, 539.

5-Jod-2-amino-toluol, 4-Jod-2-methyl-anilin C_7H_8NI, Formel V auf S. 458 (H 841). Zur Bildung aus o-Toluidin und Jod in Wasser bei Gegenwart von Calciumcarbonat (H 841) vgl. HANN, BERLINER, *Am. Soc.* **47**, 1710. — F: 87,2° (korr.) (H., BE.). — Beim Eintragen der alkoh. Lösung in eine Mischung aus Zinn(II)-chlorid und konz. Salzsäure bei 86,5° erfolgt teilweise Abspaltung von Jod (BURTON, KENNER, *Soc.* **121**, 677, 681). — $C_7H_8NI + 4HF$. Nadeln (aus wäßr. Fluorwasserstoffsäure oder aus Äther). F: 105° (korr.). Löslich in Wasser und Alkohol (H., BE., *Am. Soc.* **47**, 1711; BE., H., *J. phys. Chem.* **32**, 1145). — $C_7H_8NI + HCl$ (H 841). Nadeln (aus Alkohol). F: 214° (korr.) (H., BE.). — $C_7H_8NI + HBr$. Blättchen (aus Alkohol). F: 196° (korr.) (H., BE.). — $C_7H_8NI + HI$. Tafeln (aus Äther). F: 190° (korr.). Löslich in Wasser und Alkohol

(H., Be.). — $C_7H_8NI + HClO_4$. Tafeln (aus Alkohol). F: 209° (korr.) (H., Be.). — $2C_7H_8NI + HgCl_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 134,5° (korr.). Löslich in Alkohol (H., Be.). — Pikrat $C_7H_8NI + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 188,5° (korr.) (H., Be.). — Oxalat $2C_7H_8NI + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Alkohol). F: 158° (korr.) (H., Be.). — Pikrolonat $C_7H_8NI + C_{10}H_8O_5N_4$ (Syst. Nr. 3561). F: 189,5° (korr.) (H., Be.).

4-Jod-2-methyl-phenylisocyanid $C_8H_6NI = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot NC$. *B.* Bei der Einw. von Chloroform und alkoh. Kalilauge auf 5-Jod-2-amino-toluol (Hann, Berliner, *Am. Soc.* **47**, 1711). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 83—84° (korr.). Löslich in Äther, Methanol und Alkohol.

4-Jod-2-methyl-phenylharnstoff $C_8H_9ON_2I = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (H 842). F: 273° (korr.) (vgl. den abweichenden Schmelzpunkt im Hauptwerk) (Hann, Berliner, *Am. Soc.* **47**, 1711). — $C_8H_9ON_2I + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Sublimierbar.

N-Phenyl-N'-[4-jod-2-methyl-phenyl]-harnstoff $C_{14}H_{13}ON_2I = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Umsetzung von 5-Jod-2-amino-toluol mit Phenylisocyanat in Alkohol (Hann, Berliner, *Am. Soc.* **47**, 1711). — Nadeln (aus Alkohol). F: 232° (korr.).

4.5.6-Trijod-2-amino-toluol, 3.4.5-Trijod-2-methyl-anilin $C_7H_6NI_3$, Formel VI. *B.* Durch Reduktion von 4.5.6-Trijod-2-nitro-toluol mit Zinn(II)-chlorid und konz. Salzsäure in Eisessig bei Siedetemperatur (Kalb, Mitarb., *B.* **59**, 1868). — Hellgelbe Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 132—133°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und heißem Alkohol.

V. (CH_3; $\cdot NH_2$; $I\cdot$) VI. (CH_3; $\cdot NH_2$; $I\cdot$; $I\cdot$; I) VII. (CH_3; $\cdot NH_2$; $ON\cdot$) VIII. (CH_3; $\cdot NH_2$; $\cdot NO_2$)

4.5.6-Trijod-2-acetamino-toluol $C_9H_8ONI_3 = CH_3 \cdot C_6HI_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 269,5° (Kalb, Mitarb., *B.* **59**, 1868). Löslich in heißem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther und Benzol.

5-Nitroso-2-amino-toluol, 4-Nitroso-2-methyl-anilin $C_7H_8ON_2$, Formel VII (H 843) ist desmotrop mit Toluchinon-imid-(1)-oxim-(4), E II **7**, 590.

3-Nitro-2-amino-toluol, 6-Nitro-2-methyl-anilin $C_7H_8O_2N_2$, Formel VIII (H 843; E I 392). *B.* Bei 15-stdg. Erhitzen von 2.3-Dinitro-toluol mit 2,5n-methylalkoholischem Ammoniak auf 150—160° unter Druck (Kenner, Parkin, *Soc.* **117**, 856). — *Darst.* Man erhitzt Oxalsäure-di-o-toluidid mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad, schüttelt mit Salpeterschwefelsäure bei höchstens 50° und erhitzt nach Zusatz von Wasser auf 140—150° (Hadfield, Kenner, *Pr. chem. Soc.* **30** [1914], 253; vgl. hierzu K., Stubbings, *Soc.* **119**, 598 Anm.). — F: 96° (korr.) (Bogert, Allen, *Am. Soc.* **49**, 1318). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 392077; *C.* **1924** I, 2906; *Frdl.* **14**, 1040. — Quantitative Bestimmung durch Titration des beim Kochen mit 25%iger Alkalilauge abgespaltenen Ammoniaks: Semiganowsky, *Fr.* **72**, 297. Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl: Margosches, Kristen, *B.* **56**, 1947.

3-Nitro-2-acetamino-toluol $C_9H_{10}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 843; E I 392). *B.* Aus 3-Nitro-2-amino-toluol und Acetanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure (James, Kenner, Stubbings, *Soc.* **117**, 775). Entsteht als Hauptprodukt neben 5-Nitro-2-acetamino-toluol bei der Einw. von rauchender Salpetersäure und Eisessig auf ein Gemisch von Essigsäure-o-toluidid und Acetanhydrid in der Kälte (vgl. a. H 843; E I 392 bei 3-Nitro-2-amino-toluol) (Franzen, Engel, *J. pr.* [2] **102**, 174). — Trennung von 5-Nitro-2-acetamino-toluol auf Grund der verschiedenen Löslichkeit in verdünnter wäßrig-alkoholischer Kalilauge: Fr., E., *J. pr.* [2] **102**, 173. — Löslichkeit in Wasser und in verd. Essigsäure + Salpetersäure: Fr., E.; in verdünnter wäßrig-alkoholischer Natronlauge oder Kalilauge: Fr., Helwert, *J. pr.* [2] **102**, 191, 192.

[6-Nitro-2-methyl-phenyl]-carbamidsäure-äthylester, [6-Nitro-2-methyl-phenyl]-urethan $C_{10}H_{12}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Nitro-2-amino-toluol und Chlorameisensäure-äthylester in Benzol bei Gegenwart von Calciumcarbonat (Ryan, Cullinane, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* **17** [1922/24], 123; *Chem. Abstr.* **17**, 1792). — Prismen. F: 131°. Schwer löslich in Ligroin. — Beim Nitrieren mit rauchender Salpetersäure erhält man [4.6-Dinitro-2-methyl-phenyl]-carbamidsäure-äthylester.

6-Nitro-2-methyl-phenylsenföl $C_8H_6O_2N_2S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N{:}CS$. *B.* Durch kurzes Kochen von 3-Nitro-2-amino-toluol mit Thiophosgen in Wasser (Dyson, George, Hunter, *Soc.* **1927**, 444). — Citronengelbe Tafeln (aus Eisessig). F: 69°.

4-Nitro-2-amino-toluol, 5-Nitro-2-methyl-anilin $C_7H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (H 844; E I 392). Zur Bildung durch Reduktion von 2.4-Dinitro-toluol mit Zinn(II)-chlorid in kalter alkoholischer Salzsäure (H 844) vgl. GIBSON, JOHNSON, *Soc.* **1929**, 1244. Zur Bildung aus o-Toluidin durch Einw. von Salpeterschwefelsäure in der Kälte (H 844) vgl. BRADY, WILLIAMS, *Soc.* **117**, 1138; MORGAN, CHALLENOR, *Soc.* **119**, 1539. — Trennung von 6-Nitro-2-amino-toluol auf Grund der geringeren Löslichkeit des Hydrochlorids in Wasser: M., CH. — Härte der Krystalle: REIS, ZIMMERMANN, *Z. Kr.* **57**, 484; *Ph. Ch.* **102**, 334. — Über die Geschwindigkeit der Bromierung in Wasser vgl. FRANCIS, *Am. Soc.* **48**, 1634. Liefert bei vorsichtigem Erhitzen mit 1,5 Mol Chlorsulfonsäure auf 150° 4-Nitro-6-amino-toluol-sulfonsäure-(3) (COFFEY, *Soc.* **1926**, 3221). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 390627, 392077, 402623, 402868; *Frdl.* **14**, 1023, 1025, 1031, 1040. — Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl: MARGOSCHES, KRISTEN, *B.* **56**, 1947. — Salz der Benzolsulfonsäure[1]). Blaßgelbe Nadeln. F: 222°. 100 g einer bei 15° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 1,84 g Salz (KEYWORTH, *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 341 T; *C.* **1925** I, 486). — Salz der Naphthalin-sulfonsäure-(1). Nadeln (aus Alkohol). F: 244° (Zers.). 100 Tle. einer bei 15° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 0,11 Tle. Salz (FORSTER, K., *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 302 T; *C.* **1924** II, 2584). — Salz der Naphthalin-sulfonsäure-(2). Blaßgelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 229—230°. 100 Tle. einer bei 15° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 0,12 Tle. Salz (F., K., *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 302 T; *C.* **1924** II, 2584). — Salz der Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4). Krystalle. Schmilzt bei 249° (korr.) unter Zersetzung nach vorherigem Erweichen bei 210°. 100 g 1%ige Essigsäure lösen bei 18° 0,3 g Salz (F., WATSON, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 224 T; *C.* **1927** II, 928). — Salz der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6). Blaßgelbe Nadeln. F: 225° (korr.). 100 g Wasser von 18° lösen 0,55 g Salz. Leicht löslich in Alkohol. (F., K., *J. Soc. chem. Ind.* **46** [1927], 29 T). — Salz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6). Blaßgelbe Nadeln. Färbt sich bei 275° dunkel und zersetzt sich oberhalb 300°. 100 g Wasser von 15° lösen 0,43 g Salz (F., K., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 29 T).

CH_3 · NH_2 · NO_2

4-Nitro-2-acetamino-toluol $C_9H_{10}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 845; E I 393). Löslichkeit in verdünnter wäßrig-alkoholischer Kalilauge: FRANZEN, HELWERT, *J. pr.* [2] **102**, 191. — Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,5) in konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung 3.4-Dinitro-2-acetamino-toluol und 4.5-Dinitro-2-acetamino-toluol (BRADY, WILLIAMS, *Soc.* **117**, 1138).

[5-Nitro-2-methyl-phenyl]-carbamidsäure-äthylester, [5-Nitro-2-methyl-phenyl]-urethan $C_{10}H_{12}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 846). Zur Bildung aus 4-Nitro-2-amino-toluol und Chlorameisensäureäthylester (H 846) vgl. RYAN, CULLINANE, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* **17** [1922/24], 123; *Chem. Abstr.* **17**, 1792. — F: 137°. — Beim Nitrieren mit rauchender Salpetersäure erhält man [4.5-Dinitro-2-methyl-phenyl]-carbamidsäure-äthylester.

3-Oxy-naphthoesäure-(2)-[5-nitro-2-methyl-anilid] $C_{18}H_{14}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ (E I 393). Die bei der Reduktion mit Glucose, Zinkstaub oder Natriumsulfid in alkal. Lösung erhaltenen Produkte geben mit Diazoverbindungen reibechte Farbstoffe (CASSELLA & Co., D.R.P. 422467, 424217; *Frdl.* **15**, 904, 308).

5-Nitro-2-amino-toluol, 4-Nitro-2-methyl-anilin $C_7H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (H 846; E I 394). *B.* Aus 2.5-Dinitro-toluol durch Reduktion mit Zinn(II)-chlorid und alkoh. Salzsäure bei 7°, neben 6-Nitro-3-amino-toluol (BURTON, KENNER, *Soc.* **119**, 1053) oder durch Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 150°, neben 6-Nitro-3-amino-toluol und harzigen Produkten (K., PARKIN, *Soc.* **117**, 859; BURTON, K., *Soc.* **119**, 1050). Zur Bildung durch Nitrierung von Essigsäure-o-toluidid und Verseifung (H 846; E I 392 bei 3-Nitro-2-amino-toluol) s. S. 460 bei 5-Nitro-2-acetamino-toluol. — Citronengelbe Nadeln (aus Wasser). F: 134—135° (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* **119**, 745), 134° bis 134,5° (PAGE, HEASMAN, *Soc.* **123**, 3238). — Gibt bei aufeinanderfolgender Behandlung mit Caroscher Säure (vgl. E I 394) und rauchender Salpetersäure 2.5-Dinitro-toluol (PAGE, H.). Überführung in 2.5-Dinitro-toluol nach SANDMEYER (H 847): PAGE, H. Gibt mit rauchender Salzsäure und 2,3%iger Wasserstoffperoxyd-Lösung 3-Chlor-5-nitro-2-amino-toluol, mit 99%iger Bromwasserstoffsäure und 2,3%iger Wasserstoffperoxyd-Lösung 3-Brom-5-nitro-2-amino-toluol (LEULIER, *Bl.* [4] **35**, 1328, 1329). Über die Geschwindigkeit der Einw. von Brom in Wasser vgl. FRANCIS, *Am. Soc.* **48**, 1634. — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 385955, 386054, 390627, 390666, 390740, 391984, 392077, 393267, 393722, 395917, 402868, 408505; *Frdl.* **14**, 1007—1023, 1040, 1043; I. G. Farbenind., D.R.P. 446541, 451049; *Frdl.* **15**, 567, 908. — Quantitative Bestimmung durch Titration des beim Kochen mit 25%iger Alkalilauge abgespaltenen Ammoniaks: SEMIGANOWSKY, *Fr.* **72**, 297.

CH_3 · NH_2 · O_2N

[1]) Aus dem Original geht nicht eindeutig hervor, ob dieses und die folgenden Salze zu 4-Nitro-2-amino-toluol oder zu 5-Nitro-2-amino-toluol gehören.

Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl: MARGOSCHES, KRISTEN, *B.* **56**, 1947. — Über Salze von Sulfonsäuren, die vielleicht dem 5-Nitro-2-amino-toluol zuzuordnen sind, s. S. 459 bei 4-Nitro-2-amino-toluol.

Salicylaldehyd-[4-nitro-2-methyl-anil] (?) (im Original als „Salicyliden-1.2.4-nitrotoluidin" bezeichnet) $C_{14}H_{12}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Blaßgelbe Nadeln. F: 129°; wird bei 110° orange (GALLAGHER, *Bl.* [4] **29**, 689, 691).

5-Nitro-2-acetamino-toluol $C_9H_{10}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 847; E I 394). *B.* Entsteht als Hauptprodukt neben 3-Nitro-2-acetamino-toluol durch Nitrieren von 2-Acetamino-toluol mit 70%iger Salpetersäure unterhalb 20° (PAGE, HEASMAN, *Soc.* **123**, 3238) oder mit rauchender Salpetersäure in Eisessig bei Gegenwart von Ammoniumnitrat (FRANZEN, ENGEL, *J. pr.* [2] **102**, 173). — Trennung von 3-Nitro-2-acetamino-toluol auf Grund der verschiedenen Löslichkeit in verdünnter wäßrig-alkoholischer Kalilauge: FR., E. — Löslichkeit in Wasser und in verd. Essigsäure + Salpetersäure: FR., E.; in verdünnter wäßrig-alkoholischer Kalilauge: FR., HELWERT, *J. pr.* [2] **102**, 191. — Quantitative Bestimmung durch Titration des beim Kochen mit 25%iger Alkalilauge abgespaltenen Ammoniaks: SEMIGANOWSKY, *Fr.* **72**, 297.

[4-Nitro-2-methyl-phenyl]-carbamidsäure-äthylester, [4-Nitro-2-methyl-phenyl]-urethan $C_{10}H_{12}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 847). *B.* Bei längerer Einw. von Stickstoffdioxyd auf Äthyl-o-tolyl-carbamidsäure-äthylester (S. 448) (RYAN, CULLINANE, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* **17** [1922/24], 121; *Chem. Abstr.* **17**, 1792). Aus 5-Nitro-2-amino-toluol und Chlorameisensäureäthylester in Benzol bei Gegenwart von Calciumcarbonat (R., C.). — Prismen. F: 135°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. — Liefert beim Nitrieren mit rauchender Salpetersäure [4.6-Dinitro-2-methyl-phenyl]-carbamidsäure-äthylester.

4-Nitro-2-methyl-phenylthioharnstoff $C_8H_9O_2N_3S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-2-methyl-phenylsenföl mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1703, 1707). — Citronengelbe Krystalle. F: 188,5° (korr.).

N.N'-Bis-[4-nitro-2-methyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{15}H_{14}O_4N_4S = [CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH]_2CS$. *B.* Durch Kochen von 2 Mol 5-Nitro-2-amino-toluol mit 1 Mol Thiophosgen in Wasser (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1703, 1707). — Orangegelbe Krystalle. F: 130—131° (korr.).

4-Nitro-2-methyl-phenylsenföl $C_8H_6O_2N_2S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N:CS$. *B.* Durch Behandeln von 5-Nitro-2-amino-toluol mit der äquimolekularen Menge Thiophosgen in Wasser (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1702, 1707). — Citronengelbe Nadeln. F: 55—56° (korr.).

5-Nitro-2-[p-toluolsulfamino]-toluol $C_{14}H_{14}O_4N_2S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (H 848). *B.* Beim Behandeln von p-Toluolsulfonsäure-o-toluidid mit verd. Salpetersäure bei 60—70° (MORGAN, CHALLENOR, *Soc.* **119**, 1544). — Krystalle (aus Alkohol). F: 172°.

6-Nitro-2-amino-toluol, 3-Nitro-2-methyl-anilin $C_7H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (H 848; E I 395). *B.* Durch Hydrierung von 2.6-Dinitro-toluol bei Gegenwart von Palladium-Tierkohle in neutraler wäßrig-alkoholischer Lösung (BRAND, STEINER, *B.* **55**, 884) oder bei Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol (VESELÝ, REIN, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 365; *C.* **1929** II, 1669). Durch Reduktion von 2.6-Dinitro-toluol mit Ammoniumsulfid in Alkohol (vgl. H 848; E I 395) auf dem Wasserbad (BRADY, TAYLOR, *Soc.* **117**, 877) oder bei Raumtemperatur (GIBSON, JOHNSON, *Soc.* **1929**, 1244). — Trennung von 4-Nitro-2-amino-toluol auf Grund der größeren Löslichkeit des Hydrochlorids (MORGAN, CHALLENOR, *Soc.* **119**, 1539). — Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl: MARGOSCHES, KRISTEN, *B.* **56**, 1947.

CH_3 / O_2N · ⌬ · NH_2

6-Nitro-2-acetamino-toluol $C_9H_{10}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 849). *B.* Aus 6-Nitro-2-amino-toluol und Acetanhydrid bei Gegenwart von wenig Schwefelsäure (BRADY, TAYLOR, *Soc.* **117**, 878). — Nadeln (aus Alkohol). F: 163—164°. — Gibt bei Einw. von Salpeterschwefelsäure unter Kühlung 3.6-Dinitro-2-acetamino-toluol und 5.6-Dinitro-2-acetamino-toluol.

6-Nitro-2-benzamino-toluol $C_{14}H_{12}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 849). F: 168° (BRAND, STEINER, *B.* **55**, 885).

Malonsäure-bis-[x-nitro-2-methyl-anilid] $C_{17}H_{16}O_6N_4 = [CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO]_2CH_2$. *B.* Beim Eintragen von Bis-chlormercapto-malonsäure-di-o-toluidid in rauchende Salpetersäure (NAIK, JADHAV, *J. indian chem. Soc.* **8**, 268; *C.* **1927** I, 1456). — Rötlich. F: 85° (Zers.).

4-Chlor-3-nitro-2-amino-toluol, 5-Chlor-6-nitro-2-methyl-anilin $C_7H_7O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 4-Chlor-2-acetamino-toluol mit rauchender Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig + Schwefelsäure bei 10—15° und Kochen des Reaktionsprodukts mit 50%iger Schwefelsäure, neben 4-Chlor-5-nitro-2-amino-toluol (KENNER, TOD, WITHAM, *Soc.* **127**, 2347). — Hellbraune Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 60—62,5° (K., T., W.). Mit Wasserdampf flüchtig (K., T., W.). — Liefert beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung auf 125—130° 3-Nitro-2-amino-4-methoxy-toluol (DADSWELL, K., *Soc.* **1927**, 586).

CH_3 / ⌬ · NH_2 / · NO_2 / Cl

4-Chlor-3-nitro-2-acetamino-toluol $C_9H_9O_3N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von 4-Chlor-3-nitro-2-amino-toluol mit Acetanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure (Kenner, Tod, Witham, *Soc.* **127**, 2347). — Prismen (aus Benzol). F: 194—195°.

5-Chlor-3-nitro-2-amino-toluol, 4-Chlor-6-nitro-2-methyl-anilin $C_7H_7O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel (H 849). *B.* Beim Erhitzen von 5-Chlor-3-nitro-2-p-toluolsulfamino-toluol mit 80%iger Schwefelsäure (Schuloff, Pollack, Riess, *B.* **62**, 1855). — F: 118—119°.

CH_3 · NH_2 · NO_2 · Cl

5-Chlor-3-nitro-2-p-toluolsulfamino-toluol $C_{14}H_{13}O_4N_2ClS = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrierung von 5-Chlor-2-p-toluolsulfamino-toluol (S. 455) mit verd. Salpeterschwefelsäure bei 70° (Schuloff, Pollack, Riess, *B.* **62**, 1855). — Krystalle (aus Alkohol). F: 145°.

6-Chlor-3-nitro-2-amino-toluol, 3-Chlor-6-nitro-2-methyl-anilin $C_7H_7O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Hydrolyse von 6-Chlor-3-nitro-2-acetamino-toluol (Morgan, Glover, *Soc.* **125**, 1601). Bei der Einw. von flüssigem oder alkoholischem Ammoniak auf 6-Chlor-2.3-dinitro-toluol (M., Drew, *Soc.* **117**, 787). — Gelbliche Prismen von schwach vanilleartigem Geruch (aus Alkohol). F: 151,5° (M., Drew). Löslich in Äther und Alkoholen, sehr schwer löslich in Wasser; löslich in warmen, mäßig konzentrierten Säuren (M., Drew). — Beim Kochen mit Brombenzol in Nitrobenzol bei Gegenwart von Kaliumcarbonat und wenig Kupfer(I)-jodid entsteht 3-Chlor-6-nitro-2-methyl-diphenylamin (M., Jones, *Soc.* **119**, 191). Läßt sich nicht nach Schotten-Baumann benzoylieren (M., Drew). Beim Kochen von diazotiertem 6-Chlor-3-nitro-2-amino-toluol mit Alkohol wird neben 6-Chlor-3-nitro-toluol 4-Chlor-7-nitro-indazol (Syst. Nr. 3473) erhalten (M., Drew).

CH_3 · Cl · NH_2 · NO_2

6-Chlor-3-nitro-2-methylamino-toluol $C_8H_9O_2N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von 6-Chlor-2.3-dinitro-toluol mit Methylamin in absol. Alkohol (Morgan, Jones, *Soc.* **119**, 189). Beim Erhitzen von 6-Chlor-3-nitro-2-amino-toluol mit Dimethylsulfat in Toluol auf 110° (M., J., *Soc.* **119**, 189). — Orangefarbene Prismen (aus Alkohol). F: 84—87°.

3-Chlor-6-nitro-2-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{11}O_2N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei längerem Kochen von 6-Chlor-2.3-dinitro-toluol mit 2,5 Mol Anilin in Alkohol (Morgan, Jones, *Soc.* **119**, 190). Durch Kochen von 6-Chlor-3-nitro-2-amino-toluol mit Brombenzol in Nitrobenzol bei Gegenwart von Kaliumcarbonat und wenig Kupfer(I)-jodid (M., J., *Soc.* **119**, 190). — Orangerote Tafeln (aus Petroläther). F: 108—109°.

6-Chlor-3-nitro-2-acetamino-toluol $C_9H_9O_3N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Als Hauptprodukt bei der Nitrierung von 6-Chlor-2-acetamino-toluol mit Salpetersäure (D: 1,5) oder mit Kaliumnitrat und konz. Schwefelsäure (Morgan, Glover, *Soc.* **125**, 1601). — Krystalle (aus Alkohol). F: 186°.

6-Chlor-3-nitro-2-methylnitrosamino-toluol $C_8H_8O_3N_3Cl = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot N(NO) \cdot CH_3$. Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 86—87° (Morgan, Jones, *Soc.* **119**, 190).

6-Chlor-3-nitro-2-phenylnitrosamino-toluol, 3-Chlor-6-nitro-2-methyl-diphenylnitrosamin $C_{13}H_{10}O_3N_3Cl = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot N(NO) \cdot C_6H_5$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 91° (Morgan, Jones, *Soc.* **119**, 191).

5-Chlor-4-nitro-2-amino-toluol, 4-Chlor-5-nitro-2-methyl-anilin $C_7H_7O_2N_2Cl$, Formel I (H 849; E I 395). *B.* Durch Zugabe von Salpeterschwefelsäure zu einer auf —5° bis 0° abgekühlten schwefelsauren Suspension von 5-Chlor-2-amino-toluol (I. G. Farbenind., D.R.P. 510306; *C.* **1931** I, 1011; *Frdl.* **16**, 369).

3-Chlor-5-nitro-2-amino-toluol, 6-Chlor-4-nitro-2-methyl-anilin $C_7H_7O_2N_2Cl$, Formel II (H 849; E I 395). *B.* Beim Aufbewahren von 5-Nitro-2-amino-toluol mit rauchender Salzsäure und 2,3%iger Wasserstoffperoxyd-Lösung (Leulier, *Bl.* [4] **35**, 1328).

I. CH_3 · NH_2 · Cl · NO_2 II. CH_3 · NH_2 · O_2N · Cl III. CH_3 · NH_2 · O_2N · Cl IV. CH_3 · Cl · NH_2 · O_2N

4-Chlor-5-nitro-2-amino-toluol, 5-Chlor-4-nitro-2-methyl-anilin $C_7H_7O_2N_2Cl$, Formel III. *B.* s. bei 4-Chlor-3-nitro-2-amino-toluol (S. 460). — Krystalle (aus Benzol). F: 163—164° (Kenner, Tod, Witham, *Soc.* **127**, 2346). — Liefert beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung auf 130° 5-Nitro-2-amino-4-methoxy-toluol (Dadswell, K., *Soc.* **1927**, 584).

4-Chlor-5-nitro-2-acetamino-toluol $C_9H_9O_3N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von 4-Chlor-5-nitro-2-amino-toluol mit Acetanhydrid und Acetylchlorid (Kenner, Tod, Witham, *Soc.* **127**, 2347). — Prismen (aus Benzol). F: 181—182°.

6-Chlor-5-nitro-2-amino-toluol, 3-Chlor-4-nitro-2-methyl-anilin $C_7H_7O_2N_2Cl$, Formel IV auf S. 461. *B.* Durch kurzes Erwärmen von 6-Chlor-5-nitro-2-p-toluolsulfamino-toluol mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (MORGAN, GLOVER, *Soc.* **125**, 1599). — Nadeln (aus Alkohol). F: 162°. Leicht löslich in Aceton, mäßig in Alkohol, Benzol und Äther, schwer löslich in Chloroform und Petroläther. Löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure und in heißer konzentrierter Salzsäure. — Bei längerer Einw. von Caroscher Säure auf eine Lösung von 6-Chlor-5-nitro-2-amino-toluol in konz. Schwefelsäure entsteht 2-Chlor-6-nitroso-3-nitro-toluol.

6-Chlor-5-nitro-2-p-toluolsulfamino-toluol $C_{14}H_{13}O_4N_2ClS = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch längeres Erhitzen von 6-Chlor-2-p-toluolsulfamino-toluol mit verd. Salpetersäure auf dem Wasserbad (MORGAN, GLOVER, *Soc.* **125**, 1599). — Nadeln (aus Alkohol). F: 157°. Mäßig löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

3-Brom-5-nitro-2-amino-toluol, 6-Brom-4-nitro-2-methyl-anilin $C_7H_7O_2N_2Br$, Formel V (H 851). *B.* Aus 5-Nitro-2-amino-toluol durch Behandlung mit Brom in Eisessig (vgl. H 851) (GIBSON, JOHNSON, *Soc.* **1929**, 1245) oder mit konz. Bromwasserstoffsäure und 2,3%igem Wasserstoffperoxyd (LEULIER, *Bl.* [4] **35**, 1329). — F: 179° (L.).

3.5-Dibrom-4-nitro-2-amino-toluol, 4.6-Dibrom-5-nitro-2-methyl-anilin $C_7H_6O_2N_2Br_2$, Formel VI (H 851). Liefert beim Diazotieren in stark salzsaurer Lösung und Verkochen mit Alkohol 3.5-Dichlor-4-nitro-toluol (BORSCHE, TRAUTNER, *A.* **447**, 13 Anm. 2).

V. (CH_3; $\cdot NH_2$; $\cdot Br$; $O_2N\cdot$) VI. (CH_3; $\cdot NH_2$; $\cdot Br$; $Br\cdot$; NO_2) VII. (CH_3; $\cdot NH_2$; $\cdot NO_2$; NO_2) VIII. (CH_3; $\cdot NH_2$; $\cdot NO_2$; $O_2N\cdot$)

3.4-Dinitro-2-amino-toluol, 5.6-Dinitro-2-methyl-anilin $C_7H_7O_4N_3$, Formel VII. *B.* Neben 4.5-Dinitro-2-amino-toluol durch Behandeln einer Lösung von 4-Nitro-2-acetamino-toluol in konz. Schwefelsäure mit Salpetersäure (D: 1,5) unter Eiskühlung und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BRADY, WILLIAMS, *Soc.* **117**, 1138). — Gelblichbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 131—131,5°. — Liefert beim Behandeln mit Caroscher Säure und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Salpetersäure (D: 1,5) 2.3.4-Trinitro-toluol.

3.4-Dinitro-2-acetamino-toluol $C_9H_9O_5N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylierung von 3.4-Dinitro-2-amino-toluol mit Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (MORGAN, GLOVER, *Soc.* **119**, 1702). Zur Bildung aus 4-Nitro-2-acetamino-toluol s. den vorangehenden Artikel. — Gelbliche Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 186°.

3.5-Dinitro-2-amino-toluol, 4.6-Dinitro-2-methyl-anilin $C_7H_7O_4N_3$, Formel VIII (H 851; E I 396). *B.* Beim Behandeln von 2-Chlor-3.5-dinitro-toluol mit flüssigem oder alkoholischem Ammoniak (MORGAN, DREW, *Soc.* **117**, 790). Durch Behandeln von 3.5-Dinitro-2-hydroxylamino-toluol mit siedendem wäßrigem Ammoniak oder mit Anilin in Äther (BORSCHE, FESKE, *B.* **59**, 686). Neben anderen Produkten beim Behandeln von p-Toluolsulfonsäure-o-toluidid in wäßr. Suspension mit Salpetersäure (D: 1,4) oberhalb 70° und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (MORGAN, CHALLENOR, *Soc.* **119**, 1544; vgl. REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **35** [1902], 1441).

3.5-Dinitro-2-cyclohexylamino-toluol $C_{13}H_{17}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_{11}$. *B.* Als Hauptprodukt bei der Nitrierung von Cyclohexyl-o-toluidin-hydrochlorid mit kalter konzentrierter Salpetersäure (BUSCH, GEBELEIN, *J. pr.* [2] **115**, 122). — Orangegelbe Prismen (aus Alkohol). F: 90°.

4.6-Dinitro-2.2'-dimethyl-diphenylamin $C_{14}H_{13}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Umsetzung von 2.3.5-Trinitro-toluol mit o-Toluidin in siedendem Alkohol (BRADY, HEWETSON, KLEIN, *Soc.* **125**, 2403). — Rote Krystalle (aus Alkohol). F: 109°.

(CH_3; CH_3; $O_2N\cdot$; $\cdot NH\cdot$; NO_2)

[4.6-Dinitro-2-methyl-phenyl]-carbamidsäure-methylester $C_9H_9O_6N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von N-Nitro-N-äthyl-N'-[4.6-dinitro-2-methyl-phenyl]-harnstoff mit Methanol (KNIPHORST, *R.* **44**, 711). — Krystalle (aus Methanol). F: 192°. Sehr leicht löslich in kaltem Aceton und Chloroform, ziemlich leicht in siedendem Methanol, mäßig in kaltem Benzol und Äther, sehr schwer in siedendem Petroläther und Wasser.

[4.6-Dinitro-2-methyl-phenyl]-carbamidsäure-äthylester, [4.6-Dinitro-2-methyl-phenyl]-urethan $C_{10}H_{11}O_6N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Nitrieren von Äthyl-o-tolyl-carbamidsäure-äthylester mit rauchender Salpetersäure (D: 1,5), zuletzt in der Wärme (RYAN, CULLINANE, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* **17** [1922/24], 122; *Chem. Abstr.* **17**, 1792). Bei Einw. von rauchender Salpetersäure auf [4-Nitro-2-methyl-phenyl]-carbamidsäure-äthylester oder auf

[6-Nitro-2-methyl-phenyl]-carbamidsäure-äthylester (R., C.). Beim Erwärmen von N-Nitro-N-äthyl-N'-[4.6-dinitro-2-methyl-phenyl]-harnstoff mit absol. Alkohol (KNIPHORST, R. 44, 711). — Nadeln (aus Alkohol). F: 159—160° (R., C.), 155—157° (K.).

4.6-Dinitro-2-methyl-phenyl-harnstoff $C_8H_8O_5N_4 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Behandeln von N-Nitro-N-äthyl-N'-[4.6-dinitro-2-methyl-phenyl]-harnstoff mit kaltem alkoholischem Ammoniak (KNIPHORST, R. 44, 711). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: ca. 210° (Zers.). Leicht löslich in siedendem Aceton, unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in siedendem Benzol und den meisten anderen organischen Lösungsmitteln.

N-Nitro-N-äthyl-N'-[4.6-dinitro-2-methyl-phenyl]-harnstoff $C_{10}H_{11}O_7N_5 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot N(NO_2) \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von N-Äthyl-N'-o-tolyl-harnstoff (S. 444) mit absol. Salpetersäure, zunächst bei —15°, dann bei Raumtemperatur (KNIPHORST, R. 44, 708). — F: ca. 90° (Zers.). — Liefert beim Kochen mit Wasser oder beim Behandeln mit kalter 10%iger Natronlauge hauptsächlich 3.5-Dinitro-2-amino-toluol. Gibt mit kaltem alkoholischem Ammoniak 4.6-Dinitro-2-methyl-phenylharnstoff. Beim Erwärmen mit Methanol oder mit Alkohol entsteht [4.6-Dinitro-2-methyl-phenyl]-carbamidsäure-methylester bzw. -äthylester.

3.6-Dinitro-2-amino-toluol, 3.6-Dinitro-2-methyl-anilin $C_7H_7O_4N_3$, s. nebenstehende Formel (E I 396). *B.* Neben 5.6-Dinitro-2-amino-toluol beim Behandeln von 6-Nitro-2-acetamino-toluol mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BRADY, TAYLOR, *Soc.* 117, 879). — Orangegelbe Prismen (aus Alkohol). F: 151°. — Liefert beim Behandeln mit Caroscher Säure und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Salpetersäure (D: 1,5) auf dem Wasserbad 2.3.6-Trinitro-toluol.

CH_3; $O_2N\cdot$; $\cdot NH_2$; $\cdot NO_2$

3.6-Dinitro-2-acetamino-toluol $C_9H_9O_5N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.6-Dinitro-2-amino-toluol und Acetanhydrid in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure (BRADY, TAYLOR, *Soc.* 117, 879). Bildung aus 6-Nitro-2-acetamino-toluol durch Nitrierung s. im vorangehenden Artikel. — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 209°.

4.5-Dinitro-2-amino-toluol, 4.5-Dinitro-2-methyl-anilin $C_7H_7O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 3.4-Dinitro-2-amino-toluol durch Behandeln einer Lösung von 4-Nitro-2-acetamino-toluol in konz. Schwefelsäure mit Salpetersäure (D: 1,5) unter Eiskühlung und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BRADY, WILLIAMS, *Soc.* 117, 1138). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 191—191,5°. — Liefert bei Einw. von Caroscher Säure und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Salpetersäure (D: 1,5) 2.4.5-Trinitro-toluol.

CH_3; $\cdot NH_2$; $O_2N\cdot$; NO_2

4.5-Dinitro-2-acetamino-toluol $C_9H_9O_5N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylierung von 4.5-Dinitro-2-amino-toluol mit Acetanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure (MORGAN, GLOVER, *Soc.* 119, 1703). Bildung aus 4-Nitro-2-acetamino-toluol durch Nitrierung s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 180°.

[4.5-Dinitro-2-methyl-phenyl]-carbamidsäure-äthylester, [4.5-Dinitro-2-methyl-phenyl]-urethan $C_{10}H_{11}O_6N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Nitrieren von [5-Nitro-2-methyl-phenyl]-carbamidsäure-äthylester mit rauchender Salpetersäure (RYAN, CULLINANE, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* 17 [1922/24], 124; *Chem. Abstr.* 17, 1792). — Nadeln. F: 193—194° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, mäßig in heißem Benzol und heißem Chloroform, fast unlöslich in Petroläther.

5.6-Dinitro-2-amino-toluol, 3.4-Dinitro-2-methyl-anilin $C_7H_7O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 3.6-Dinitro-2-amino-toluol beim Behandeln von 6-Nitro-2-acetamino-toluol mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BRADY, TAYLOR, *Soc.* 117, 879). — Tiefgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 216°. — Gibt beim Behandeln mit Caroscher Säure und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Salpetersäure (D: 1,5) auf dem Wasserbad 2.3.6-Trinitro-toluol.

CH_3; $O_2N\cdot$; $\cdot NH_2$; $O_2N\cdot$

5.6-Dinitro-2-acetamino-toluol $C_9H_9O_5N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Krystalle (aus Eisessig). F: 180° (BRADY, TAYLOR, *Soc.* 117, 879).

x-Trinitro-2-cyclohexylamino-toluol $C_{13}H_{16}O_6N_4 = CH_3 \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot NH \cdot C_6H_{11}$. *B.* Durch Erhitzen von Cyclohexyl-o-toluidin-hydrochlorid mit konz. Salpetersäure (BUSCH, GEBELEIN, *J. pr.* [2] 115, 123). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 125°. [GRIMM]

2. ***3-Amino-1-methyl-benzol, 3-Amino-toluol, 3-Methyl-anilin, m-Toluidin*** $C_7H_9N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (H 853; E I 397). *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-toluol mit Hydrazinhydrat entweder im Rohr bei 130° (MÜLLER, *J. pr.* [2] 111, 281) oder weniger gut in siedender methylalkoholischer Kalilauge bei Gegenwart von palladiniertem Cacliumcarbonat

(BUSCH, SCHULZ, *B.* **62**, 1463). In sehr geringer Menge neben anderen Produkten beim Kochen von 3-Nitro-toluol mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Kalilauge (BAMBERGER, *B.* **59**, 423). Beim Leiten von m-Kresol mit überschüssigem Ammoniak im Stickstoffstrom über Aluminiumoxyd bei 420° (BRINER, FERRERO, PAILLARD, *Helv.* **9**, 957). — *Darst.* Man reduziert 3-Nitrotoluol mit 3 Mol Eisen und 10 Mol Wasser bei 45—50° (COURTOT, DONDELINGER, *A. ch.* [10] **4**, 264) oder mit Zinn und Salzsäure (DESSART, *Bl. Soc. chim. Belg.* **35**, 10, 13; *C.* **1926** II, 158). — Reinigung über das Hydrochlorid: BERLINER, MAY, *Am. Soc.* **49**, 1008; über das Sulfat: D.

Physikalische Eigenschaften.

E: —31,0° (O'CONNOR, *Soc.* **125**, 1423; FRANCIS, ANDREWS, JOHNSTON, *Am. Soc.* **48**, 1627), —31,25° (TIMMERMANS, HENNAUT-ROLAND, *J. Chim. phys.* **32**, 606; *C.* **1937** I, 321; vgl. a. TI., *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 507; *C.* **1928** I, 27), —31,5° (DESSART, *Bl. Soc. chim. Belg.* **35**, 15; *C.* **1926** II, 158). Kp_{760}: 203,40° (TI., H.-R.), 203,15° (D.), 202,86° (BERLINER, MAY, *Am. Soc.* **49**, 1009); $Kp_{720,85}$: 199,2° (PARVATIKER, MCEWEN, *Soc.* **125**, 1486). Dampfdruck von 40° bis etwas über 200°: B., M., *Am. Soc.* **49**, 1010. D_4^0: 1,00515; D_4^{15}: 0,99302; D_4^{30}: 0,98096 (TI., H.-R.); D_4^{18}: 0,9916 (SCHMIDT, *Ann. Phys.* [4] **76**, 571); D_4^{58}: 0,959 (KERR, *Phil. Mag.* [7] **3**, 332; *C.* **1927** II, 388); D_4^t zwischen 0° (1,0092) und 32° (0,9832): D. Isotherme Kompressibilität unter 0—8 Atm. Überdruck bei 18,32°: $47,33 \times 10^{-6}$ Atm.$^{-1}$; bei 8,55°: $45,91 \times 10^{-6}$ Atm.$^{-1}$ (SCH., *Ann. Phys.* [4] **76**, 587). Viscosität zwischen 15° (0,0438 g/cm sec) und 32° (0,0256 g/cm sec): D.; bei 15°: 0,04418 g/cm sec; bei 30°: 0,02741 g/cm sec (TI., H.-R.). Schallgeschwindigkeit in flüssigem m-Toluidin bei 21,6°: BUSSE, *Ann. Phys.* [4] **75**, 662. Verhältnis der spezifischen Wärmen c_p/c_v (aus der Schallgeschwindigkeit berechnet): B. Schmelzwärme: D., *Bl. Soc. chim. Belg.* **35**, 17. — n_α^{15}: 1,56384; n_D^{15}: 1,57021; n_β^{15}: 1,58672 (TI., H.-R.); n_α^{15}: 1,5645; n_D^{15}: 1,5707; n_β^{15}: 1,5873; n_α^{30}: 1,5576; n_D^{30}: 1,5638; n_β^{30}: 1,5799 (D.); n_D^{30}: 1,5610 (PARVATIKER, MCEWEN, *Soc.* **125**, 1486). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Hexan: KLINGSTEDT, *Acta Acad. Abo.* **3**, Nr. 5, S. 34, 82, Tabelle XVIII; *C.* **1925** I, 2286. Fluorescenzspektrum von m-Toluidin-Dampf: NUNAN, MARSH, *Soc.* **125**, 2125. Beugung von Röntgenstrahlen in flüssigem m-Toluidin: KRISHNAMURTI, *Indian J. Phys.* **2**, 362; *C.* **1928** I, 2694; STEWART, *Phys. Rev.* [2] **33**, 893; *C.* **1929** II, 1258. — Dielektr.-Konst. bei 58° ($\lambda = 95$ m): 5,45 (KERR, *Phil. Mag.* [7] **3**, 332; *C.* **1927** II, 388). Zum Dipolmoment von flüssigem m-Toluidin vgl. SMYTH, *Am. Soc.* **46**, 2161.

Mischbarkeit von m-Toluidin mit Diisoamyl bei verschiedenen Drucken: TIMMERMANS, *J. Chim. phys.* **20**, 505. Löslichkeitsdiagramm des Systems mit Glycerin (obere kritische Lösungstemperatur: 120,5°, untere kritische Lösungstemperatur: 6,7°): PARVATIKER, MCEWEN, *Soc.* **125**, 1485. Kritische Lösungstemperatur des Systems mit n-Hexan: +21,3°, mit Methylcyclohexan: —8,3° (R. THIRY, Thèse [Bruxelles 1925], zit. bei DESSART, *Bl. Soc. chim. Belg.* **35**, 18). Kryoskopisches Verhalten in Phenol: RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* **1928**, 1776. Thermische Analyse der binären Systeme mit n-Hexan, mit Cyclohexan (Eutektikum bei —42,0° und 88 Mol-% m-Toluidin), mit Methylcyclohexan, mit Benzol (Eutektikum bei —54° und 78,8 Mol-% m-Toluidin), mit Toluol: DESSART, *Bl. Soc. chim. Belg.* **35**, 10, 20; *C.* **1926** II, 157; mit Anilin: LINARD, *Bl. Soc. chim. Belg.* **34**, 376, 389; *C.* **1926** I, 2427; mit N-Allyl-N'-phenyl-thioharnstoff: SCHISCHOKIN, *Z. anorg. Ch.* **181**, 143. Thermische Analyse des Systems mit Essigsäure s. bei den additionellen Verbindungen. Dichte und Viscosität von binären Systemen mit n-Hexan bei 22° und 32°, mit Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol und Toluol bei 0°, 15° und 30°: D., *Bl. Soc. chim. Belg.* **35**, 16, 22. Einfluß einer dünnen Wandschicht von m-Toluidin auf die Ausflußzeit von Wasser aus Capillaren: TRAUBE, WHANG, *Ph. Ch.* **138**, 110, 111. — Brechungsindices n_α, n_D und n_β von binären Systemen mit n-Hexan bei 22° und 32°, mit Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol und Toluol bei 15° und 30°: D. — Depolarisierende Wirkung bei der Elektrolyse in saurer Lösung an Platinanoden: MARIE, LEJEUNE, *J. Chim. phys.* **26**, 248. Aciditätskonstante k_w/k_b in Wasser bei 18—20°: $1,5 \times 10^{-5}$ (bestimmt durch potentiometrische p_H-Messung und katalytische Nitramidzersetzung) (BRÖNSTED, DUUS, *Ph. Ch.* **117**, 302, 308). Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b in Wasser bei 25° (bestimmt durch potentiometrische p_H-Messung): $4,6 \times 10^{-10}$ (MYRBÄCK, *H.* **158**, 261), 7×10^{-10} (BOURGEAUD, DONDELINGER, *C. r.* **179**, 1161; *Bl.* [4] **37**, 286; COURTOT, DO., *A. ch.* [10] **4**, 322). Aciditätskonstante in Alkohol-Wasser-Gemischen bei 19,6°: MIZUTANI, *Ph. Ch.* **116**, 356. — Einfluß auf die Zersetzung von Nitramid: B., D., *Ph. Ch.* **117**, 307. Hat stark koagulierende Wirkung auf Latex (PELIZZOLA, *Giorn. Chim. ind. appl.* **6**, 10; *C.* **1924** I, 2206). Einfluß auf die Entzündungstemperaturen von Methylcyclohexan, Äther und Alkohol: TANAKA, NAGAI, *Pr. Acad. Tokyo* **2**, 222; *C.* **1927** I, 703.

Chemisches Verhalten.

Entzündungstemperatur: 580° (MASSON, HAMILTON, *Ind. eng. Chem.* **19**, 1337; **20**, 814; *C.* **1928** I, 943; II, 1986). Gibt mit ätherischer unterchloriger Säure bei —80° 3-Dichloraminotoluol (S. 473) (GOLDSCHMIDT, STROHMENGER, *B.* **55**, 2465). Verbraucht bei der Bromierung mit angesäuerter Kaliumbromid-Kaliumbromat-Lösung 3 Mol Brom (FRANCIS, HILL, *Am. Soc.*

46, 2500, 2504); Ausbeute an Tribrom-Derivat bei Einw. ungenügender Mengen Bromid-Bromat: FR., *Am. Soc.* **47**, 2595; relative Geschwindigkeit des Auftretens der einzelnen Bromierungsstufen: FR., H., JOHNSTON, *Am. Soc.* **47**, 2220, 2229; FR., *Am. Soc.* **48**, 1635. Geschwindigkeit der Diazotierung in salzsaurer Lösung: BÖESEKEN, BRANDSMA, SCHOUTISSEN, *Versl. Akad. Amsterdam* **28**, 945; *C.* **1920** III, 617. Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 160—175° und Einleiten von Bromdampf in das mit Wasser versetzte Sulfonsäurengemisch erhält man 2.4.6-Tribrom-3-amino-toluol (DATTA, BHOUMIK, *Am. Soc.* **43**, 310). m-Toluidin liefert mit Sulfamidsäure in siedendem Alkohol das m-Toluidinsalz der Sulfamidsäure, bei 100° das Ammoniumsalz der m-Tolyl-sulfamidsäure und bei 160—180° das Ammoniumsalz der 5-Amino-toluol-sulfonsäure-(2)(?) (QUILICO, *G.* **56**, 626). Beim Behandeln mit Quecksilber(II)-acetat in Wasser entstehen 6-Acetoxymercuri-3-amino-toluol, 2.5- und 4.6-Bis-acetoxymercuri-3-amino-toluol in je nach den Bedingungen wechselnden Mengen (VECCHIOTTI, *G.* **54**, 412, 416, 419).

Geschwindigkeit der Reaktion mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und 2-Chlor-1.3.5-trinitro-benzol in Alkohol bei 7° und 81,8°: LINKE, *B.* **56**, 851; mit Benzylchlorid in Methanol bei 35°: PEACOCK, *Soc.* **127**, 2179. Gleichgewicht der Reaktion mit Formaldehyd in wäßr. Lösung: MYRBÄCK, *H.* **158**, 287. Reagiert mit 0,5 Mol Aceton bei 150—160° in salzsaurer Lösung unter Bildung von 3-Methyl-4-isopropenyl-anilin und 3-Methyl-4.6-diisopropenyl-anilin (?) (v. BRAUN, *A.* **472**, 44), bei längerem Kochen in Gegenwart von Jod unter Bildung von 2.2.4.7-Tetramethyl-1.2.dihydro-chinolin (KNOEVENAGEL, *B.* **54**, 1729; REDDELIEN, THURM, *B.* **65** [1932], 1514; CLIFFE, *Soc.* **1933**, 1327; MURRAY, SHORT, STANSFIELD, *Am. Soc.* **55** [1933], 2805). Beim Erhitzen mit Cyclohexanon auf 160° entsteht 3-Methyl-4.6-di-Δ^1-cyclohexenyl-anilin in geringer Menge (v. B., *A.* **472**, 33). Beim Kochen mit ω-Chlor-6-benzoyloxy-3-methyl-acetophenon in Xylol bildet sich 3-m-Toluidino-6-methyl-flavon (Syst. Nr. 2483) neben anderen Produkten (v. AUWERS, JORDAN, *J. pr.* [2] **107**, 343, 350). Bei Gegenwart von wenig Phosphorpentoxyd kondensiert sich m-Toluidin mit Acetylurethan in Xylol bei 125—135° zu N-m-Tolyl-N'-acetyl-harnstoff, bei Gegenwart von viel Phosphorpentoxyd zu 2.7-Dimethyl-chinazolon-(4) (Syst. Nr. 3568) (BHATTACHARYYA, BOSE, RÂY, *J. indian chem. Soc.* **6**, 281; *C.* **1929** II, 887). Beim Erhitzen mit 0,5 Mol Harnstoff in Gegenwart von Phosphorpentoxyd entsteht bei 115° N.N'-Di-m-tolyl-harnstoff, mit überschüssigem Harnstoff bei 120—125° entsteht außerdem m-Tolyl-harnstoff (ROY, RÂY, *J. indian chem. Soc.* **4**, 341; *C.* **1928** I, 489). Erhitzen von 2 Mol m-Toluidin mit 1 Mol Allophansäureäthylester auf 160—190° ergibt m-Tolylharnstoff, N.N'-Di-m-tolyl-harnstoff und ω.ω'-Di-m-tolyl-biuret (DAINS, WERTHEIM, *Am. Soc.* **42**, 2306). Die Reaktion von m-Toluidin mit Thiosemicarbazid oder Dithiohydrazodicarbonamid (E II **3**, 136) in der Siedehitze ergibt neben anderen Produkten 4-m-Tolyl-5-imino-3-thion-1.2.4-triazolidin (Formel I; Syst. Nr. 3888); bei der Einw. von Dithiohydrazodicarbonamid wurde außerdem Thiourazolimid (Formel II;

I. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N$——CS / HN:C·NH·NH II. HN——CS / HN:C·NH·NH III. HN——CS / $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N$:C·NH·NH

Syst. Nr. 3888) isoliert (MAZUREWITSCH, *Bl.* [4] **41**, 657, 1065; **47** [1930], 1166; Ж. **59**, 579; **62** [1930], 1143). Beim Kochen von m-Toluidin mit 1-Phenyl-dithiohydrazodicarbonamid (S. 234) erhält man 5-m-Tolylimino-3-thion-1.2.4-triazolidin (Formel III; Syst. Nr. 3888) und andere Produkte (MA., *Bl.* [4] **47**, 1171; Ж. **62**, 1150, 1162). N.N'-Di-m-tolyl-thioharnstoff (H 855) entsteht aus m-Toluidin und Schwefelkohlenstoff auch beim Schütteln mit 40%iger Natronlauge (SNEDKER, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 351 T; *C.* **1927** I, 281) oder in Gegenwart von SCl_2 (SN., *J. Soc. chem. Ind.* **44**, 76 T; *C.* **1925** I, 1707). m-Toluidin bildet mit Tetryl (Methyl-pikryl-nitramin, S. 424) eine unbeständige Additionsverbindung (rote Nadeln; F: ca. 80°), beim Erwärmen in Benzol oder Chloroform + Petroläther eine bei 118,5° schmelzende rote Form von 2'.4'.6'-Trinitro-3-methyl-diphenylamin (S. 467) (JAMES, JONES, LEWIS, *Soc.* **117**, 1276). Liefert mit Diazoaminobenzol in Gegenwart von m-Toluidinhydrochlorid bei 35° 4-Amino-2-methyl-azobenzol (K. H. MEYER, *B.* **54**, 2273). Zur Reaktion mit Lactose vgl. M., *H.* **158**, 293.

Pharmakologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 829. — Titrimetrische Bestimmung von m-Toluidin für sich und im Gemisch mit o- und p-Toluidin mit Bromlösung: FRANCIS, HILL, *Am. Soc.* **46**, 2504.

Salze und additionelle Verbindungen des m-Toluidins.

$C_7H_9N + 4\,HF$. Krystalle (aus wäßr. Fluorwasserstoffsäure) (BERLINER, HANN, *J. phys. Chem.* **32**, 1145). — Salz der Sulfamidsäure. Krystalle. F: 136° (QUILICO, *G.* **56**, 626). Sehr leicht löslich in Wasser. Färbt sich an der Luft erst gelb, dann rot. — $2C_7H_9N + H_2SiF_6$. Tafeln (aus Alkohol) (JACOBSON, PRAY, *Am. Soc.* **50**, 3057). — $C_7H_9N + H_3AsO_4$. Blättchen. Erweicht bei 93°, schmilzt bei 141—144° (GIBSON, JOHNSON, *Soc.* **1929**, 782). — Antimonyltartrat. Krystalle (aus Wasser) (BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 108). — $4\,C_7H_9N + H_4Fe(CN)_6$. Prismen (aus Alkohol). Löslich in Wasser (CUMMING, *Soc.* **123**, 2461). — $3\,C_7H_9N + H_4Fe(CN)_6 + H_2O$. Grünlichgraue Tafeln (aus Wasser) (C., *Soc.*

123, 2463). — $2\,C_7H_9N + H_4Fe(CN)_6 + H_2O$. Dunkelgrüne Nadeln. Schwer löslich in Wasser (C., *Soc.* **121**, 1293). — $3\,C_7H_9N + H_3Fe(CN)_6 + 0{,}5\,C_2H_6O$. Hellgrüne Tafeln (aus Alkohol). Löslich in Wasser (C., *Soc.* **125**, 2542).

Salz der Essigsäure $C_7H_9N + 2\,C_2H_4O_2$. Existiert in zwei durch thermische Analyse nachgewiesenen Formen (O'CONNOR, *Soc.* **125**, 1424). Stabile α-Form: F: 10,0°. Bildet Eutektika mit Essigsäure (—5,6°; 16,1 Mol-% m-Toluidin) und m-Toluidin (—37,7°; 87 Mol-% m-Toluidin). Metastabile β-Form: F: 7,3°. Bildet Eutektika mit Essigsäure (—8,8°; 17,6 Mol-% m-Toluidin) und m-Toluidin (—39,0°; 84,0 Mol-% m-Toluidin). — Salz der Dichloressigsäure. Elektrische Leitfähigkeit in wasserhaltigem Alkohol: GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* **99**, 150. — Salz der α.α.β-Trichlor-buttersäure. Elektrische Leitfähigkeit in wasserhaltigem Alkohol: G. — Salz der 3.5-Dinitro-benzoesäure. Elektrische Leitfähigkeit in Methanol bei 25°: G., MATHIESEN, *Ph. Ch.* **119**, 454. — Salz des Cyanmalonsäure-methylester-amids $C_7H_9N + C_5H_6O_3N_2$. Zur Konstitution vgl. FRERICHS, *Ch. Z.* **37** [1913], 74; PABST, *Ar.* **1929**, 330. Nadeln (aus Äther). F: 120—121° (Zers.) (F., HARTWIG, *J. pr.* [2] **72** [1905], 500). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther. — Salz des Cyanmalonsäure-äthylester-amids $C_7H_9N + C_6H_8O_3N_2$. Zur Konstitution vgl. F., *Ch. Z.* **37** [1913], 74; P., *Ar.* **1929**, 329. Blättchen (aus Wasser). F: 143° (Zers.) (F., H., *J. pr.* [2] **72**, 497). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Salz der Trichlormethansulfinsäure $C_7H_9N + CHO_2Cl_3S$. Krystalle (aus Essigester). F: 140° (BATTEGAY, KERN, *Bl.* [4] **41**, 43). Die wäßr. Lösung reagiert sauer und scheidet auf Zusatz von Soda m-Toluidin ab. — Salz der Diglykolsäure $C_7H_9N + C_4H_6O_5$. Blättchen. F: 138° (SIDO, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **31**, 127; *C.* **1921** III, 33). — Salz der Salicylsäure. Elektrische Leitfähigkeit in Methanol bei 25°: G., M., *Ph. Ch.* **119**, 454. — Antimonyltartrat s. S. 465. — Salz der Benzolsulfonsäure $C_7H_9N + C_6H_6O_3S$. Nadeln oder Prismen. F: 173° (korr.) (KEYWORTH, *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 341 T; *C.* **1925** I, 486). 100 g bei 18° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 9,1 g. — Salz der 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_7H_9N + C_6H_5O_5NS$. Cremefarbige Tafeln (aus Wasser). F: 195° (korr.) (K., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 20 T; *C.* **1927** I, 1437). 100 g bei 15° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 1,40 g; leicht löslich in Alkohol. — Salz der 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) $C_7H_9N + C_7H_7O_5NS$. Nadeln. F: 244° bis 245° (korr.; Zers.) (K., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 398 T; *C.* **1927** II, 2597). 100 g bei 15° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,50 g; schwer löslich in Alkohol. — Salz der 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4) $C_7H_9N + C_7H_7O_5NS$. Bräunliche Tafeln und Nadeln. F: 198° (korr.) (K., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 398 T; *C.* **1927** II, 2597). 100 g bei 15° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,91 g; leicht löslich in Alkohol. — Salz der Naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_7H_9N + C_{10}H_8O_3S$. Krystalle (aus Wasser). F: 195—196° (korr.) (FORSTER, K., *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 299 T; *C.* **1924** II, 2582). 100 g bei 12° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,68 g; leicht löslich in Wasser und Alkohol in der Wärme. — Salz der Naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_7H_9N + C_{10}H_8O_3S$. Tafeln (aus Wasser). F: 205° (korr.) (F., K.). 100 g bei 15° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,39 g. — Salz der Naphthalin-disulfonsäure-(2.6) $2\,C_7H_9N + C_{10}H_8O_6S_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 329° (korr.) (F., K., *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 166 T; *C.* **1924** II, 648). 100 g bei 20° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,372 g. — Salz der Naphthalin-disulfonsäure-(2.7) $2\,C_7H_9N + C_{10}H_8O_6S_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 211° (korr.) (F., K., *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 166 T; *C.* **1924** II, 648). 100 g bei 20° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 3,37 g; löslich in Alkohol, fast unlöslich in den anderen organischen Lösungsmitteln. — Salz der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) $C_7H_9N + C_{10}H_8O_4S$. Nadeln. F: 248° (korr.) (F., K., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 29 T). 100 g bei 19° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 1,05 g. — Salz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) $2\,C_7H_9N + C_{10}H_8O_7S_2$. Nadeln. F: 242° (korr.) (F., K., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 29 T). 100 g bei 18° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 1,43 g.

Verbindung mit Methylpikrylnitramin (Tetryl) s. S. 467 im Artikel Pikryl-m-toluidin. [BEHRLE]

Funktionelle Derivate des m-Toluidins.

Dimethyl-m-toluidin $C_9H_{13}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ (H 857; E I 398). Kp_{761}: 211,5° bis 212,5°; D_4^{20}: 0,9410; n_α^{20}: 1,5429; n_D^{20}: 1,5492; n_β^{20}: 1,5658; n_γ^{20}: 1,5815 (LEY, PFEIFFER, *B.* **54**, 376). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: L., PF., *B.* **54**, 364. — Gibt beim Kochen mit Tetranitromethan und Pyridin in Alkohol Methyl-m-tolyl-nitrosamin (SCHMIDT, FISCHER, *B.* **53**, 1541). Geschwindigkeit der Reaktion mit Benzylchlorid in Methanol bei 35°: PEACOCK, *J. phys. Chem.* **31**, 535. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_9H_{13}N + C_6H_3O_6N_3$. Schwarzglänzende Prismen. F: 107—108° (L., PF., *B.* **54**, 377). Die Lösung in Chloroform ist rotbraun.

Äthyl-m-toluidin $C_9H_{13}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_2H_5$ (H 857). *B.* und *Darst.* Aus m-Toluidin und Äthylbromid bei Raumtemperatur; Isolierung über das Nitrosoderivat (BUCK, FERRY, *Org. Synth.* 18 [1938], 40; Coll. Vol. II [1943], 290). Durch Kochen von m-Toluidin mit p-Toluol-

sulfonsäure-äthylester (FINZI, *Ann. Chim. applic.* **15**, 48; *C.* **1925** I, 2490). — Kp: 215° (FI.); Kp_{26}: 115,5—117°; Kp_{20}: 111—112° (B., FE.).

Diäthyl-m-toluidin $C_{11}H_{17}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$ (H 857). *B.* Durch 8-stdg. Erhitzen von m-Toluidinhydrochlorid mit Alkohol in Gegenwart von Natriumbromid, Calciumchlorid und Kupfer(II)-chlorid auf 175—180° (HILL, DONLEAVY, *J. ind. eng. Chem.* **13**, 506; *C.* **1922** I, 18). Bei wiederholtem Überleiten von m-Toluidin und Alkohol über Aluminiumoxyd bei 350° bis 380° (MAILHE, DE GODON, *C. r.* **172**, 1418). — Kp_{755}: 232° (H., D.).

Dibutyl-m-toluidin $C_{15}H_{25}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N([CH_2]_3 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch 8-stdg. Erhitzen von m-Toluidinhydrochlorid mit Butylalkohol in Gegenwart von Natriumbromid, Calciumchlorid und Kupfer(II)-chlorid auf 175—180° (HILL, DONLEAVY, *J. ind. eng. Chem.* **13**, 508; *C.* **1922** I, 19). — Kp_{755}: 278—280°.

Cyclohexyl-m-toluidin, m-Toluidino-cyclohexan $C_{13}H_{19}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_{11}$. *B.* Durch Erhitzen von m-Toluidin mit Cyclohexylbromid auf 140—150° (BUSCH, GEBELEIN, *J. pr.* [2] **115**, 115, 119). Aus m-Toluidin und Cyclohexanol in Gegenwart von Zinkchlorid bei 250° bis 260° (AGFA, D.R.P. 382714; *C.* **1924** I, 1592; *Frdl.* **14**, 346). — Gelbliches Öl. Färbt sich bei längerem Aufbewahren an der Luft dunkel. Kp: 280° (Zers.); Kp_{30}: 200° (B., G.); Kp_{13}: 155—160° (AGFA). Mit Wasserdampf flüchtig (B., G.). — Liefert beim Behandeln mit warmer verdünnter oder kalter konzentrierter Salpetersäure 4.6-Dinitro-3-cyclohexylamino-toluol (B., G.). — Hydrochlorid $C_{13}H_{19}N + HCl$. Blättchen (aus verd. Salzsäure). F: 178° (B., G.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, löslich in Wasser; sehr leicht löslich in konz. Salzsäure. — Nitrat. Blättchen. F: 125° (B., G.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Oxalat. Nadeln. F: 157° (B., G.).

Phenyl-m-toluidin, 3-Methyl-diphenylamin $C_{13}H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 857). *B.* Durch Kochen von 3-Methyl-N-benzoyl-diphenylamin (S. 469) mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (GIBSON, JOHNSON, *Soc.* **1929**, 1475). — F: 27,5°; Kp_{17}: 183—184° (G., J.). — Gibt beim Erhitzen mit Arsentrichlorid in Dichlorbenzol 10-Chlor-2 (oder 4)-methyl-9.10-dihydro-phenarsazin (Syst. Nr. 4720) (RASUWAJEW, *B.* **62**, 1215; Ж. **61**, 891; G., J.).

5'-Brom-2'.4'-dinitro-3-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{10}O_4N_3Br = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_2Br(NO_2)_2$. *B.* Aus 5-Brom-1.2.4-trinitro-benzol und m-Toluidin in Alkohol (GIUA, ANGELETTI, *G.* **52** I, 318). — Rote Prismen (aus Alkohol). F: 152°. Löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer in Petroläther. Gibt mit konz. Schwefelsäure und mit alkoh. Alkalilauge dunkelrote Färbungen.

Pikryl-m-toluidin, 2'.4'.6'-Trinitro-3-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{10}O_6N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$ (H 857; E I 399). *B.* Durch Umsetzung von m-Toluidin mit Tetryl in Benzol und Erwärmen der entstandenen Additionsverbindung (rote Nadeln; F: 80°) mit Benzol oder mit Chloroform + Petroläther (JAMES, JONES, LEWIS, *Soc.* **117**, 1276). — a) Instabile (rote) Form. Karminrote Nadeln (aus Benzol, Chloroform + Petroläther oder Alkohol + Aceton). F: 118,5° (J., J., L.), 119° (LINKE, *B.* **56**, 851). Geht beim Umkrystallisieren aus Alkohol in Gegenwart von etwas Säure oder beim Lösen in Alkalien und Ansäuern in die stabile (gelbe) Form über (J., J., L.). — b) Stabile (gelbe) Form. Gelbe Prismen. F: 129° (J., J., L., *Soc.* **117**, 1276). Läßt sich nicht wieder in die rote Form umwandeln (J., J., L.). — Beide Formen lösen sich in Alkalilaugen mit tiefroter Farbe; beim Ansäuern der Lösungen fällt die gelbe Form aus (J., J., L.).

o.m-Ditolylamin, 2.3'-Dimethyl-diphenylamin $C_{14}H_{15}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2.3'-Dimethyl-N-benzoyl-diphenylamin (S. 469) mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (GIBSON, JOHNSON, *Soc.* **1929**, 2748). — Hellgelbes Öl. Erstarrt nicht bei —15°. Kp_{22}: 187°. — Gibt beim Erhitzen mit Arsentrichlorid in Dichlorbenzol 10-Chlor-1.5(oder 1.7)-dimethyl-9.10-dihydro-phenarsazin.

m.m-Ditolylamin, 3.3'-Dimethyl-diphenylamin $C_{14}H_{15}N = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2NH$ (H 858). Gibt bei der Einw. von Arsentrichlorid in siedendem Dichlorbenzol 10-Chlor-2.7 (oder 4.5)-dimethyl-9.10-dihydro-phenarsazin (Syst. Nr. 4720) (RASUWAJEW, *B.* **62**, 1218; Ж. **61**, 894; GIBSON, JOHNSON, *Soc.* **1929**, 2746).

[β-Oxy-äthyl]-m-toluidin, β-m-Toluidino-äthylalkohol $C_9H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. Gibt mit diazotiertem 4-Nitro-anilin einen Azofarbstoff, der Acetatseide rot färbt (I. G. Farbenind., D.R.P. 447420; *Frdl.* **15**, 473).

[β-Phenoxy-äthyl]-m-toluidin, [β-m-Toluidino-äthyl]-phenyl-äther $C_{15}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von m-Toluidin mit p-Toluolsulfonsäure-[β-phenoxy-äthylester] und Sodalösung (PEACOCK, BHATTACHARYA, RAO, *Soc.* **1929**, 1927). — Kp_{13}: 220°.

Aceton-m-tolylimid $C_{10}H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{:}C(CH_3)_2$. Die von KNOEVENAGEL, JAEGER (*B.* **54**, 1723) so formulierte Verbindung ist als 2.2.4.7-Tetramethyl-1.2-dihydro-chinolin

(Syst. Nr. 3073) erkannt (CLIFFE, *Soc.* **1933**, 1327, 1329; vgl. a. die Literatur zur Konstitution des „Acetonanils", S. 110).

Benzyliden-m-toluidin, Benzaldehyd-m-tolylimid $C_{14}H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ (E I 399). F: 30—32° (WAYNE, COHEN, *Soc.* **127**, 460). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

[3-Nitro-benzyliden]-m-toluidin, 3-Nitro-benzaldehyd-m-tolylimid $C_{14}H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. F: 79° (HELLER, SCHÜTZE, *B.* **60**, 912).

[2.4-Dinitro-benzyliden]-m-toluidin, 2.4-Dinitro-benzaldehyd-m-tolylimid $C_{14}H_{11}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus m-Toluidin und 2.4-Dinitro-benzaldehyd in Eisessig (LOWY, WESCOTT, *Am. Soc.* **42**, 853). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 130°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig und Aceton, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser.

[2.4.6-Trinitro-benzyliden]-m-toluidin, 2.4.6-Trinitro-benzaldehyd-m-tolylimid $C_{14}H_{10}O_6N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$[1]. *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-benzaldehyd und m-Toluidin in Eisessig auf dem Wasserbad (LOWY, BALZ, *Am. Soc.* **43**, 345). — Gelbe, lichtempfindliche Krystalle (aus Alkohol). F: 173,5°.

Glutacondialdehyd-bis-m-tolylimid bzw. **1-m-Toluidino-pentadien-(1.3)-al-(5)-m-tolylimid** $C_{19}H_{20}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bzw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (H 858). F: 104° (SHIMIDZU, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, Nr. 542, S. 46; *C.* **1927** II, 258). — Hydrochlorid $C_{19}H_{20}N_2 + HCl$. F: 153°. — Hydrobromide: α-Form $C_{19}H_{20}N_2 + HBr$. F: 183°. — β-Form $C_{19}H_{20}N_2 + HBr + 2H_2O$. F: 171°.

Toluchinon-imid-(4)-[m-tolylimid]-(1) $C_{14}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten beim Eintragen einer äther. Lösung von m-Tolyldichloramin (S. 473) in wäßrig-alkoholische Kaliumjodid-Lösung bei —40° und nachfolgenden Aufbewahren bei 0°; Isolierung erfolgt durch Reduktion des Reaktionsgemisches mit Zinkstaub und Oxydation des entstandenen 4-Amino-2.3'-dimethyl-diphenylamins mit Bleidioxyd in Äther in Gegenwart von Natriumsulfat (GOLDSCHMIDT, STROHMENGER, *B.* **55**, 2465, 2467). — Glasige Masse. — Wird durch wäßrig-alkoholische Schwefelsäure in Toluchinon und m-Toluidin gespalten.

CH_3
$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:\langle\ \rangle:NH$

5-Chlor-vanillin-m-tolylimid $C_{15}H_{14}O_2NCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_2Cl(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Chlor-vanillin und m-Toluidin in siedendem Alkohol (HANN, JAMIESON, REID, *Am. Soc.* **51**, 2588). — Pikrat $C_{15}H_{14}O_2NCl + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 224° (korr.).

5-Jod-vanillin-m-tolylimid $C_{15}H_{14}O_2NI = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_2I(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (HANN, *J. Washington Acad.* **14**, 84; *C.* **1924** I, 2110). — Orangerote Krystalle. Gibt beim Zerreiben ein rotes Pulver. Schmilzt bei 103—104° zu einer trüben gelben Flüssigkeit, die bei 145° in ein klares tiefrotes Öl übergeht. Löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform.

Ameisensäure-m-toluidid, Form-m-toluidid, Formyl-m-toluidin $C_8H_9ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CHO$ (H 860; E I 400). Beim Leiten des Dampfes über Nickel bei 400° entstehen m-Toluidin, N.N'-Di-m-tolyl-harnstoff und Kohlenoxyd (MAILHE, *C. r.* **176**, 691). Beim Leiten über Aluminiumoxyd bei 400° erhält man m-Toluidin und wenig m-Tolunitril (M.); beim Leiten des beim Erhitzen von m-Toluidinformiat entstehenden Form-m-toluidids über Silicagel bei 450° bildet sich m-Tolunitril in guter Ausbeute (I. G. Farbenind., D.R.P. 482943; *Frdl.* **16**, 699).

N-Formyl-di-m-tolylamin $C_{15}H_{15}ON = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2N \cdot CHO$. *B.* Bei längerer Einw. von Ameisensäure auf Bis-[2.7 (oder 4.5)-dimethyl-9.10-dihydro-phenarsazinyl-(10)]-oxyd (Syst. Nr. 4720) in Stickstoffatmosphäre (RASUWAJEW, *B.* **62**, 2677). — Ist nicht näher beschrieben.

Essigsäure-m-toluidid, Acet-m-toluidid, Acetyl-m-toluidin $C_9H_{11}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 860; E I 400). Löslich in 123 Tln. kaltem Wasser (ELLINGER, *H.* **111**, 112). — Beim Leiten des Dampfes über Kupfer oder Nickel bei 400° entstehen m-Toluidin, Kohlendioxyd, Wasserstoff und Kohlenoxyd (MAILHE, *C. r.* **176**, 1718). Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Platin bei 70—80° und 3 Atm. Druck in Alkohol trans-3-Acetamino-1-methyl-cyclohexan, in Eisessig + konz. Salzsäure cis-3-Acetamino-1-methyl-cyclohexan (SKITA, *B.* **56**, 1018). Acet-m-toluidid gibt beim Eintragen in überschüssige Salpetersäure (D: 1,5) (vgl. H 860) und Erwärmen des Nitrierungsprodukts mit 50%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad 4.6-Dinitro-3-amino-toluol und geringere Mengen 2.6-Dinitro-3-amino-toluol (COOK, BRADY, *Soc.* **117**, 750).

H 860, Z. 20 v. u. statt „2.4- und 2.6-Dibrom-3-amino-toluol" lies „2.6- und 4.6-Dibrom-3-amino-toluol".

[1]) Zur Konstitution vgl. S. 430 Anm.

N-Phenyl-N'-m-tolyl-acetamidin $C_{15}H_{16}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(CH_3):N \cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Form. *B.* Durch Erhitzen von m-Toluidin mit Acetanilid oder von Anilin mit Acet-m-toluidid in Gegenwart von Phosphortrichlorid auf 110—120° (SEN, RÂY, *Soc.* **1926**, 646). Durch Erhitzen von Acetanilid und schwefelsaurem m-Toluidin mit Phosphoroxychlorid in Benzol (BECKER, *Roczniki Chem.* 8, 242; *C.* **1929** I, 3090). — Nadeln (aus Alkohol). F: 103° (S., R.). — Hydrobromid. Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 152° (Zers.) (B.) Schmeckt bitter.

N-o-Tolyl-N'-m-tolyl-acetamidin $C_{16}H_{18}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(CH_3):N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Acet-m-toluidid mit o-Toluidin in Gegenwart von Phosphortrichlorid auf 110—120° (SEN, RÂY, *Soc.* **1926**, 646, 648). — Tafeln (aus Alkohol). F: 101°.

Chloressigsäure-m-toluidid, Chloracet-m-toluidid $C_9H_{10}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$ (E I 400; vgl. a. H 860). Zur Bildung aus m-Toluidin und Chloracetylchlorid vgl. HILL, KELSEY, *Am. Soc.* **44**, 2359. — Nadeln. F: 88°; $Kp_{0,2}$: 154° (v. BRAUN, RUDOLPH, *B.* **64** [1931], 2471). Sehr schwer löslich in Benzol (H., K.).

Thioessigsäure-m-toluidid $C_9H_{11}NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot CH_3$. *B.* Bei der spontanen Zersetzung von Monothiomalonsäure-mono-m-toluidid, das bei der Verseifung von Acetylmonothiomalonsäure-äthylester-m-toluidid mit kalter Natronlauge erhalten wird (WORRALL, *Am. Soc.* **46**, 2835, 2837). — Nadeln (aus Alkohol). F: 42—43°.

Essigsäure-[äthyl-m-toluidid], N-Äthyl-acet-m-toluidid $C_{11}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von N-Äthyl-m-toluidin mit Acetanhydrid und Natriumacetat (FINZI, *Ann. Chim. applic.* **15**, 48; *C.* **1925** I, 2491). — Öl. Kp: 254°.

N-Methyl-N-phenyl-N'-m-tolyl-acetamidin $C_{16}H_{18}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von N-Methyl-acetanilid mit m-Toluidin in Gegenwart von Phosphortrichlorid auf 110—120° (SEN, RÂY, *Soc.* **1926**, 648). — Öl. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 157°.

β-Chlor-propionsäure-m-toluidid $C_{10}H_{12}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus β-Chlor-propionylchlorid und m-Toluidin in siedendem Aceton (MAYER, VAN ZÜTPHEN, PHILIPPS, *B.* **60**, 860). — Krystalle (aus Alkohol). F: 90°. — Gibt beim Schmelzen mit Aluminiumchlorid 2-Oxo-5-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und 2-Oxo-7-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (Syst. Nr. 3183).

Chaulmoograsäure-m-toluidid $C_{25}H_{39}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{12} \cdot CH\langle{CH:CH \atop CH_2 \cdot CH_2}$. *B.* Beim Kochen von Chaulmoograsäureamid mit m-Toluidin (HERRERA-BATTEKE, *Philippine J. Sci.* **32**, 39; *C.* **1927** I, 2726). — Tafeln (aus Alkohol). F: 88°. Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Petroläther und Wasser.

Benzoylderivat des Cylcohexyl-m-toluidins $C_{20}H_{23}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_6H_{11}) \cdot CO \cdot C_6H_5$. Blättchen (aus Alkohol). F: 87° (BUSCH, GEBELEIN, *J. pr.* [2] **115**, 120).

3-Methyl-N-benzoyl-diphenylamin $C_{20}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von N-Phenyl-benzimino-m-tolyläther (S. 156) oder von N-m-Tolyl-benziminophenyläther (s. u.) auf 280—300° (GIBSON, JOHNSON, *Soc.* **1929**, 1475). — Prismen (aus Alkohol). F: 104—106°.

2.3'-Dimethyl-N-benzoyl-diphenylamin $C_{21}H_{19}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Umlagerung von N-o-Tolyl-benzimino-m-tolyläther (S. 442) oder von N-m-Tolyl-benzimino-o-tolyläther (s. u.) bei 280—300° (GIBSON, JOHNSON, *Soc.* **1929**, 2748). — Prismen (aus Alkohol). F: 103—104°.

N-m-Tolyl-benziminophenyläther $C_{20}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(O \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-m-Tolyl-benzimidchlorid und Natriumphenolat in Alkohol + Äther (GIBSON, JOHNSON, *Soc.* **1929**, 1475). — Prismen (aus Alkohol). F: 60°. — Lagert sich bei 280—300° in 3-Methyl-N-benzoyl-diphenylamin um.

N-m-Tolyl-benzimino-o-tolyläther $C_{21}H_{19}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (GIBSON, JOHNSON, *Soc.* **1929**, 2747). — Nadeln (aus Alkohol). F: 51—52°. — Lagert sich bei 280—300° in 2.3'-Dimethyl-N-benzoyl-diphenylamin um.

N-m-Tolyl-benzimino-p-tolyläther $C_{21}H_{19}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (GIBSON, JOHNSON, *Soc.* **1929**, 2747). — Nadeln (aus Alkohol). F: 52—53°.

Benzoesäure-m-tolylimid-chlorid, N-m-Tolyl-benzimidchlorid $C_{14}H_{12}NCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CCl \cdot C_6H_5$ (H 861; E I 400). Kp_8: 172° (GIBSON, JOHNSON, *Soc.* **1929**, 1475).

Oxalsäure-nitril-[N.N'-di-m-tolyl-amidin], N.N'-Di-m-tolyl-cyanformamidin, Hydrocyancarbo-di-m-tolylimid $C_{16}H_{15}N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Di-m-tolyl-thioharnstoff mit Kaliumcyanid und Bleicarbonat in wäßr. Alkohol auf dem

Wasserbad (BONNEFOY, MARTINET, *C. r.* **172**, 221). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 128° (B., MAR.). — Liefert beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Benzol und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eis 4-Methyl-isatin-[m-tolyl-imid]-(2) (Syst. Nr. 3221) (B., MAR.; vgl. MAYER, SCHULZE, *B.* **58**, 1465).

Oxalsäure-bis-m-tolylimidchlorid $C_{16}H_{14}N_2Cl_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : CCl \cdot CCl : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (H 862). Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure (vgl. H 862) entsteht ein Gemisch aus 4-Methyl-isatin und geringeren Mengen 6-Methyl-isatin (MAYER, SCHULZE, *B.* **58**, 1466, 1468).

Malonsäure-di-m-toluidid, N.N'-Di-m-tolyl-malonamid $C_{17}H_{18}O_2N_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO)_2CH_2$. Liefert mit Dischwefeldichlorid in siedendem Benzol eine Verbindung $C_{17}H_{16}O_2N_2S_2$ (Krystalle aus Alkohol; sintert bei 158°, schmilzt bei 180°), die beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,5) in ein Tetranitro-Derivat $C_{17}H_{12}O_{10}N_6S_2$ (F: 166° [Zers.]) übergeht (NAIK, BHAT, *J. indian chem. Soc.* **4**, 528; *C.* **1928** I, 1759).

Malonsäure-m-toluidid-nitril, Cyanessigsäure-m-toluidid $C_{10}H_{10}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$ (E I 401). F: 132° (NAIK, BHAT, *J. indian chem. Soc.* **4**, 549; *C.* **1928** I, 1759). — Liefert beim Behandeln mit überschüssiger Chlorsulfonsäure in Chloroform Disulfocyanessigsäure-m-toluidid (S. 472) (NAIK, AMIN, *J. indian chem. Soc.* **5**, 583; *C.* **1929** I, 994).

Methylmalonsäure-di-m-toluidid, Isobernsteinsäure-di-m-toluidid $C_{18}H_{20}O_2N_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO)_2CH \cdot CH_3$. *B.* Aus Methylmalonsäurediäthylester und m-Toluidin im Rohr bei 280° (NAIK, BHAT, *J. indian chem. Soc.* **4**, 529; *C.* **1928** I, 1759). — Krystalle (aus Benzol). F: 157°. — Liefert mit Dischwefeldichlorid in siedendem Benzol eine Verbindung $C_{36}H_{38}O_4N_4S_2$ (Krystalle aus Alkohol; F: 187—188°).

[d-Camphersäure]-α-m-toluidid, N-m-Tolyl-α-campheramidsäure $C_{17}H_{23}O_3N =$ $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot HC \begin{smallmatrix} CH_2 \text{——} CH_2 \\ C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3) \cdot CO_2H \end{smallmatrix}$ (E I 401). $[M]_D^{22-25}$: +118° (Alkohol; c = 2), +140° (Methanol; c = 1,7), +89° (Aceton; c = 2) (SINGH, PURI, *Soc.* **1926**, 507).

Cyanmalonsäure-di-m-toluidid $C_{18}H_{17}O_2N_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO)_2CH \cdot CN$. Diese Zusammensetzung und Konstitution kommt der H **25**, 211, Z. 2 v. u. als Verbindung $C_{33}H_{30}O_3N_6$ beschriebenen Substanz zu (PABST, *Ar.* **1929**, 351). — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung, die von Äther aufgenommen wird (P.; vgl. FRERICHS, HARTWIG, *J. pr.* [2] **73**, 31).

m-Tolyl-harnstoff $C_8H_{10}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (H 862). *B.* Neben N.N'-Di-m-tolyl-harnstoff beim Erhitzen von m-Toluidin mit überschüssigem Harnstoff in Gegenwart von Phosphorpentoxyd auf 120—125° (ROY, RÂY, *J. indian chem. Soc.* **4**, 341; *C.* **1928** I, 489). Neben N.N'-Di-m-tolyl-harnstoff und 1.5-Di-m-tolyl-biuret beim Erhitzen von m-Toluidin mit Allophansäureäthylester auf ca. 115° (DAINS, WERTHEIM, *Am. Soc.* **42**, 2306). — F: 143° (D., W.).

N.N'-Di-m-tolyl-harnstoff $C_{15}H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (H 863). *B.* Beim Erhitzen von 2 Mol m-Toluidin mit 1 Mol Harnstoff (vgl. H 863) in siedendem Isoamylalkohol (MISTRY, GUHA, *J. indian chem. Soc.* **7**, 794; *C.* **1931** I, 1438) oder in Gegenwart von Phosphorpentoxyd auf 115° (ROY, RÂY, *J. indian chem. Soc.* **4**, 341; *C.* **1928** I, 489). Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von m-Toluidin mit Allophansäureäthylester auf ca. 115° (DAINS, WERTHEIM, *Am. Soc.* **42**, 2306). Beim Leiten des Dampfes von Form-m-toluidid über fein verteiltes Nickel bei 400° (MAILHE, *C. r.* **176**, 691). — F: 225° (R., R.), 232° (MI., G.).

N-m-Tolyl-N'-acetyl-harnstoff $C_{10}H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus m-Toluidin und Acetylurethan in Gegenwart von Phosphorpentoxyd in Xylol bei 125—135° (BHATTACHARYYA, BOSE, RÂY, *J. indian chem. Soc.* **6**, 281; *C.* **1929** II, 887). — Krystalle (aus Alkohol). F: 123°.

1.5-Di-m-tolyl-biuret $C_{16}H_{17}O_2N_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO)_2NH$. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von m-Toluidin mit Allophansäureäthylester auf ca. 115° (DAINS, WERTHEIM, *Am. Soc.* **42**, 2306). — Nadeln (aus Alkohol). F: 179°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

N.N'-Di-m-tolyl-guanidin $C_{15}H_{17}N_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2C{:}NH$ bzw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{:}C(NH_2) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (E I 401). *B.* Aus m-Toluidin und Chlorcyan oder Bromcyan in Wasser bei 80—85° (NAUNTON, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 377 T, 378 T; *C.* **1927** I, 368). Beim Behandeln von N.N'-Di-m-tolyl-thioharnstoff mit alkoh. Ammoniak (N.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 116° bis 117°. — Verhalten als Vulkanisationsbeschleuniger: N.

m-Tolyl-thioharnstoff $C_8H_{10}N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ (H 863). *B.* Durch Kochen von m-Tolylsenföl mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1703, 1704; D., HUNTER, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 83 T; *C.* **1926** I, 3139). — F: 110,5—111,5° (korr.) (D., G.). — Liefert bei Einw. von überschüssigem Brom in Chloroform das Hydrotetrabromid des 2-Amino-5-methyl-benzthiazols (Syst. Nr. 4278) (HUNTER, *Soc.* **1926**, 1389; **1930**, 127).

N-Phenyl-N'-m-tolyl-thioharnstoff $C_{14}H_{14}N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 864). F: 94° (OTTERBACHER, WHITMORE, *Am. Soc.* **51**, 1910). — Liefert beim Kochen mit m-Toluidin und Schwefel 2-m-Toluidino-5-methyl-benzthiazol (Syst. Nr. 4278) (LEVI, *Atti Congr. naz. Chim. ind.* **1924**, 400; *C.* **1925** I, 2307).

N-o-Tolyl-N'-m-tolyl-thioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus m-Toluidin und o-Tolylsenföl in Alkohol (OTTERBACHER, WHITMORE, *Am. Soc.* **51**, 1910). — Krystalle (aus Alkohol). F: 140°.

N.N'-Di-m-tolyl-thioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2CS$ (H 864; E I 402). *B.* Aus m-Toluidin und Schwefelkohlenstoff (vgl. H 864) in Gegenwart von Schwefeldichlorid in der Kälte (SNEDKER, *J. Soc. chem. Ind.* **44**, 76 T; *C.* **1925** I, 1706) oder in Gegenwart von 40%iger Natronlauge (SN., *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 351 T; *C.* **1927** I, 281). Beim Kochen von 2 Mol m-Toluidin mit 1 Mol Thiophosgen in Wasser (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1704). Aus m-Toluidin und m-Tolylsenföl in siedendem Alkohol (D., HUNTER, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 83 T; *C.* **1926** I, 3139). — Prismen. F: 111,5—112,5° (korr.) (D., G.), 112° (NAUNTON, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 377 T; *C.* **1927** I, 368). — Liefert beim Versetzen mit überschüssigem Brom in Chloroform und nachfolgenden Kochen das Hydrohexabromid des 2-m-Toluidino-5-methyl-benzthiazols (Syst. Nr. 4278) (H., *Soc.* **127**, 2027; *R.* **45**, 419; vgl. H., *Soc.* **1930**, 127). Beim Erhitzen mit Schwefel auf 260° im Rohr entsteht ein Gemisch aus 2-Mercapto-5-methyl-benzthiazol und 2-Mercapto-7-methyl-benzthiazol (ROMANI, *G.* **52** I, 31; vgl. SEBRELL, BOORD, *Am. Soc.* **45**, 2397; TEPPEMA, S., *Am. Soc.* **49**, 1757). Gibt beim Erwärmen mit Kaliumcyanid und Bleicarbonat in wäßr. Alkohol N.N'-Di-m-tolyl-cyanformamidin (S. 469) (BONNEFOY, MARTINET, *C. r.* **172**, 221). Gibt mit Chloressigsäure in siedendem Alkohol hauptsächlich 3-m-Tolyl-2.4-dioxo-thiazolidin, in Gegenwart von 2 Mol Pyridin in siedendem Alkohol hauptsächlich 3-m-Tolyl-2-m-tolylimino-thiazolidon-(4) (Syst. Nr. 4298) (DAINS, IRVIN, HARREL, *Am. Soc.* **43**, 613). — Verhalten als Vulkanisationsbeschleuniger: NAUNTON.

Benzaldehyd-[4-m-tolyl-thiosemicarbazon] $C_{15}H_{15}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. F: 160° (DE, ROY-CHOUDHURY, *J. indian chem. Soc.* **5**, 274; *C.* **1928** II, 1441).

4-Nitro-benzaldehyd-[4-m-tolyl-thiosemicarbazon] $C_{15}H_{14}O_2N_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. F: 192° (DE, ROY-CHOUDHURY, *J. indian chem. Soc.* **5**, 273; *C.* **1928** II, 1441).

Zimtaldehyd-[4-m-tolyl-thiosemicarbazon] $C_{17}H_{17}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus nicht näher beschriebenem 4-m-Tolyl-thiosemicarbazid und Zimtaldehyd in siedendem Eisessig (BOSE, CHAUDHURY, *J. indian chem. Soc.* **4**, 86; *C.* **1927** II, 416). — Krystalle (aus Alkohol). F: 146°. Leicht löslich in Aceton und Pyridin, löslich in Alkohol und Eisessig.

m-Tolyl-dithiocarbamidsäure $C_8H_9NS_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS_2H$ (H 864). Das Ammoniumsalz liefert beim Erhitzen mit Schwefel unter Druck auf 242° ein Gemisch von 2-Mercapto-5-methyl-benzthiazol und 2-Mercapto-7-methyl-benzthiazol (SEBRELL, BOORD, *Am. Soc.* **45**, 2395; vgl. TEPPEMA, S., *Am. Soc.* **49**, 1757).

m-Tolylisothiocyanat, m-Tolylsenföl, m-Tolylthiocarbimid $C_8H_7NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CS$ (H 865; E I 402). *B.* Aus äquimolekularen Mengen m-Toluidin und Thiophosgen in Wasser (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1704) oder in Wasser + Chloroform (D., HUNTER, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 83 T; *C.* **1926** I, 3139). — Riecht intensiv stechend (D., H.).

Diglykolsäure-mono-m-toluidid $C_{11}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Diglykolsäureanhydrid und 1 Mol m-Toluidin in Chloroform (ANSCHÜTZ, JAEGER, *B.* **55**, 673). — Nadeln (aus Wasser oder Chloroform). F: 131—132°.

In saurer Lösung linksdrehendes N-m-Tolyl-asparagin $C_{11}H_{14}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (E I 403). Zur Konfiguration vgl. LUTZ, *B.* **62**, 1920; vgl. a. L., JIRGENSONS, *B.* **63**, 457. — 0,05 m-Lösungen (c = 1,1) zeigen $[\alpha]_D^{20}$: —66,6° (2 Mol Salzsäure), —76,5° (10 Mol Salzsäure), —78,8° (20 Mol Salzsäure), +11,2° (1 Mol Natronlauge), +11,7° (10 Mol Natronlauge) (L.).

[l-Arabonsäure]-m-toluidid $C_{12}H_{17}O_5N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von l-Arabonsäure-lacton mit m-Toluidin auf 150° (VAN MARLE, *R.* **39**, 570). — Scheidet sich aus absol. Alkohol als gelatinöse Masse aus. Die bei 105° getrocknete Substanz schmilzt bei 186°. $[\alpha]_D^{11}$: +67,7° (Wasser).

[d-Gluconsäure]-m-toluidid $C_{13}H_{19}O_6N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (VAN WIJK, *R.* **40**, 239). — Krystalle (aus Alkohol). F: 158°. $[\alpha]_D^{12}$: +48,7° (Wasser; c = 0,5).

[d-Mannonsäure]-m-toluidid $C_{13}H_{19}O_6N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Analog den vorhergehenden Verbindungen (VAN WIJK, *R.* **40**, 235). — Krystalle (aus Alkohol). F: 142°. — Wird durch Wasser leicht verseift.

[d-Galaktonsäure]-m-toluidid $C_{13}H_{19}O_6N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (VAN MARLE, *R.* **39**, 569). — Blättchen (aus 70%igem Alkohol). F: 212°. $[\alpha]_D^{16,5}$: +63,3° (Wasser). Sehr schwer löslich in Wasser.

Oximinoessigsäure-m-toluidid $C_9H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:N \cdot OH$ (E I 403). Zur Bildung aus m-Toluidin, Chloralhydrat und Hydroxylaminsulfat vgl. MAYER, SCHÄFER, ROSENBACH, *Ar.* **1929**, 578.

2-Nitro-phenylbrenztraubensäureäthylester-m-tolylimid $C_{18}H_{18}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N: C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Nitro-phenylbrenztraubensäureäthylester mit m-Toluidin (WISLICENUS, THOMA, *A.* **436**, 49). — Orangerote Krystalle. F: 138°.

Diacetylthioessigsäure-m-toluidid $C_{13}H_{15}O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Acetylacetons und m-Tolylsenföl in Äther (WORRALL, *Am. Soc.* **42**, 1060). — Gelbe Tafeln (aus Benzol). F: 124—125°.

Disulfocyanessigsäure-m-toluidid $C_{10}H_{10}O_7N_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C(SO_3H)_2 \cdot CN$. *B.* Durch Behandeln von Cyanessigsäure-m-toluidid mit überschüssiger Chlorsulfonsäure in Chloroform (NAIK, AMIN, *J. indian chem. Soc.* **5**, 583; *C.* **1929** I, 994). — Schuppen mit 2 H_2O (aus Wasser). Verkohlt zwischen 260° und 270°. Fast unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Acetylmonothiomalonsäure-äthylester-m-toluidid $C_{14}H_{17}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von m-Tolylsenföl auf Natriumacetessigester in Äther (WORRALL, *Am. Soc.* **46**, 2836). — Prismen (aus Alkohol + Wasser). F: 78—80°. — Liefert bei der Verseifung mit kalter 10%iger Natronlauge Monothiomalonsäure-mono-m-toluidid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, das sehr leicht in Thioessigsäure-m-toluidid übergeht.

Aminoessigsäure-m-toluidid, Glycin-m-toluidid $C_9H_{12}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (H 869). Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser oder 95%igem Alkohol). F: 74—75° (HILL, KELSEY, *Am. Soc.* **44**, 2366). Wird im Vakuum über Schwefelsäure oder bei 1-stdg. Erhitzen auf 100° wasserfrei und krystallisiert dann aus der Schmelze in Nadeln vom Schmelzpunkt 54—55°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Essigester, unlöslich in Äther und Benzol. Reagiert stark alkalisch; nimmt an der Luft Kohlendioxyd auf. — Wasserfreies Glycin-m-toluidid reagiert mit Schwefelkohlenstoff unter starker Erwärmung und Bildung von „Aminoacet-m-toluidid-dithiocarbamat" (s. u.).

Benzaminoessigsäure-m-toluidid, Hippursäure-m-toluidid $C_{16}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Aminoessigsäure-m-toluidid nach SCHOTTEN-BAUMANN (HILL, KELSEY, *Am. Soc.* **44**, 2366). — Nadeln (aus Alkohol). F: 186°. Schwer löslich in Alkohol.

[N-Carbäthoxy-glycin]-m-toluidid $C_{12}H_{16}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Aminoessigsäure-m-toluidid in Benzol durch Einw. von Chlorameisensäure-äthylester und Natronlauge (HILL, KELSEY, *Am. Soc.* **44**, 2366). — Prismen (aus Benzol). F: 103°. Sehr leicht löslich in Benzol, Alkohol und Essigester, sehr schwer in Wasser und Äther. — Liefert bei der Einw. von alkoh. Kalilauge 3-m-Tolyl-hydantoin.

[N-Dithiocarboxy-glycin]-m-toluidid $C_{10}H_{12}ON_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS_2H$. — Verbindung mit Aminoessigsäure-m-toluidid, „Aminoacet-m-toluidid-dithiocarbamat" $C_9H_{12}ON_2 + C_{10}H_{12}ON_2S_2$. *B.* Aus Aminoessigsäure-m-toluidid und Schwefelkohlenstoff unter Kühlung (HILL, KELSEY, *Am. Soc.* **44**, 2366). Krystalle (aus Essigester). Zersetzt sich bei 138°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther, Benzol und Wasser. Gibt beim Erwärmen mit Quecksilber(II)-chlorid in Wasser 3-m-Tolyl-2-thio-hydantoin. Liefert mit Chlorameisensäure-äthylester in Äther die nachfolgende Verbindung.

Äthylkohlensäure-[(m-toluidinoformyl-methyl)-dithiocarbamidsäure]-anhydrid $C_{13}H_{16}O_3N_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot S \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung und Chlorameisensäure-äthylester in Äther (HILL, KELSEY, *Am. Soc.* **44**, 2367). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 113°. — Liefert beim Erhitzen auf 120° unter 30 mm Druck 3-m-Tolyl-2-thio-hydantoin. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

Iminodiessigsäure-di-m-toluidid, Diglykolamidsäure-di-m-toluidid $C_{18}H_{21}O_2N_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2)_2NH$ (H 869). Nadeln, bisweilen auch Tafeln (aus 50%igem Alkohol). F: 136° (HILL, KELSEY, *Am. Soc.* **44**, 2366). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester und Eisessig, unlöslich in Äther und Benzol. — Hydrochlorid. Krystalle.

N-Chlor-acet-m-toluidid $C_9H_{10}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln von Acet-m-toluidid mit einer eisgekühlten, mit Kohlendioxyd gesättigten Hypochlorit-Lösung (FONTEIN, *R.* **47**, 660). — Fest. — Geschwindigkeit der Umlagerung in 6-Chlor-3-acetamino-toluol bei Gegenwart von Chlorwasserstoff in Wasser-Alkohol- oder Wasser-Essigsäure-Gemischen bei 25°: F. Gleichgewicht der Hydrolyse zu Acet-m-toluidid und unterchloriger Säure in 20%iger Essigsäure bei 25°: SOPER, SMITH, *Soc.* **1928**, 140.

3-Dichloramino-toluol, N.N-Dichlor-m-toluidin, m-Tolyldichloramin $C_7H_7NCl_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NCl_2$. *B.* Aus m-Toluidin und unterchloriger Säure in Äther bei —80° (GOLDSCHMIDT, STROHMENGER, *B.* **55**, 2465). — Nur in Lösung erhalten. Bei der Einw. von Kupferpulver auf die äther. Lösung bei —70° erhält man 3.3'-Dimethyl-azobenzol. Die äther. Lösung gibt beim Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Kaliumjodid-Lösung erst bei —40°, dann bei 0° Toluchinon-imid-(4)-[m-tolylimid]-(1) (S. 468) und 4.4'-Dichlor-3.3'-dimethyl-azobenzol (?).

p-Toluolsulfonsäure-m-toluidid $C_{14}H_{15}O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (H 869). Die Natriumverbindung liefert mit Oxalylchlorid in Schwefelkohlenstoff ein Oxamidsäurechlorid, das bei der Einw. von Aluminiumchlorid in ein Gemisch aus 1-p-Toluolsulfonyl-4-methyl-isatin und 1-p-Toluolsulfonyl-6-methyl-isatin übergeht (I. G. Farbenind., D.R.P. 489645; *C.* **1930** I, 2631; *Frdl.* **16**, 457).

β-[N-p-Toluolsulfonyl-m-toluidino]-propionsäure $C_{17}H_{19}O_4NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von p-Toluolsulfonsäure-m-toluidid mit β-Chlor-propionsäure in verd. Natronlauge (CLEMO, PERKIN, *Soc.* **127**, 2303). — Prismen (aus Benzol). F: 103° (CL., P.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (CL., P.). — Gibt beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid 1-p-Toluolsulfonyl-4-chlor-7-methyl-1.2-dihydro-chinolin und 1-p-Toluolsulfonyl-4-chlor-5-methyl-1.2-dihydro-chinolin (Syst. Nr. 3071) (CL., P.; vgl. BACKEBERG, *Soc.* **1933**, 618).

Benzylsulfonsäure-m-toluidid $C_{14}H_{15}O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylsulfonsäurechlorid und m-Toluidin in Benzol (MARVEL, GILLESPIE, *Am. Soc.* **48**, 2943). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 75°. Löslich in verd. Alkalien.

m-Tolyl-sulfamidsäure $C_7H_9O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_3H$ (H 869). *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Erwärmen von m-Toluidin mit Sulfamidsäure auf dem Wasserbad (QUILICO, *G.* **56**, 627). — Ammoniumsalz. Blättchen. F: 125—127°.

N-Nitroso-N-methyl-m-toluidin, Methyl-m-tolyl-nitrosamin $C_8H_{10}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot NO$. *B.* Beim Kochen von Dimethyl-m-toluidin mit Tetranitromethan und Pyridin in Alkohol (SCHMIDT, FISCHER, *B.* **53**, 1541). — Orangegelbes Öl. Kp_1: 89—90°.

Substitutionsprodukte des m-Toluidins.

ω.ω.ω-Trifluor-3-amino-toluol, 3-Trifluormethyl-anilin, 3-Amino-benzotrifluorid $C_7H_6NF_3 = CF_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (H 870). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 829,1 kcal/Mol (aus den Messungen von SWARTS, *C.* **1909** I, 1977 neu berechnet) (SWIETOSLAWSKI, BOBINSKA, *J. Chim. phys.* **24**, 546). — Liefert bei mehrtägigem Kochen mit Kaliumdichromat und starker Schwefelsäure Trifluoressigsäure und geringere Mengen 3.3'-Bis-trifluormethyl-azobenzol (SWARTS, *Bl. Acad. Belgique* [5] **8**, 346; *C.* **1923** I, 66). — Narkotische und toxische Wirkung auf Frösche: LEHMANN, *Ar. Pth.* **130**, 252; *C.* **1928** I, 3088.

Acetylderivat, ω.ω.ω-Trifluor-3-acetamino-toluol $C_9H_8ONF_3 = CF_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 870). F: 103,5° (SWARTS, *Bl. Acad. Belgique* [5] **6**, 396; *C.* **1921** III, 32), 105° (BROWN, SUCKLING, WHALLEY, *Soc.* **1949** Spl., 98). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1040,7 kcal/Mol (aus den Messungen von SWARTS, *C.* **1909** I, 1977 neu berechnet) (SWIETOSLAWSKI, BOBINSKA, *J. Chim. phys.* **24**, 547). — Nitrierung: ROUCHE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **13**, 347; *C.* **1927** II, 1817.

4-Chlor-3-amino-toluol, 6-Chlor-3-methyl-anilin C_7H_8NCl, Formel I auf S. 474 (H 871; E I 404). F: 30° (HODGSON, MOORE, *Soc.* **1926**, 2038). — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen auf der Faser: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 390627, 399061, 402868, 421205; *C.* **1924** I, 2906; II, 2502, 2503; **1926** I, 1888; *Frdl.* **14**, 1018, 1022, 1024, 1490.

Acetylderivat, 4-Chlor-3-acetamino-toluol $C_9H_{10}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 871). F: 102° (KENNER, TOD, WITHAM, *Soc.* **127**, 2347). — Gibt bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig-Schwefelsäure bei 10—15° 4-Chlor-6-nitro-3-acetamino-toluol und geringere Mengen 4-Chlor-2-nitro-3-acetamino-toluol.

6-Chlor-3-methyl-phenylsenföl $C_8H_6NClS = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot N:CS$. *B.* Aus 4-Chlor-3-amino-toluol und Thiophosgen in Wasser (DYSON, *Perfum. essent. Oil Rec.* **19**, 173; *C.* **1928** II, 2007). — Gelbliches, blumenartig riechendes Öl. Kp: 269°.

6-Chlor-3-acetamino-toluol $C_9H_{10}ONCl$, Formel II auf S. 474 (H 871; E I 405). Gibt beim Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,45) bei Raumtemperatur 6-Chlor-4-nitro-3-acetamino-toluol (MORGAN, CHALLENOR, *Soc.* **119**, 1544).

4-Chlor-3-methyl-phenylsenföl $C_8H_6NClS = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot N:CS$. *B.* Aus 6-Chlor-3-amino-toluol und Thiophosgen in Wasser (DYSON, *Perfum. essent. Oil Rec.* **19**, 173; *C.* **1928** II, 2007). — Krystalle. Riecht anisartig, etwas scharf. F: 22°.

2.5-Dichlor-3-amino-toluol, 2.5-Dichlor-3-methyl-anilin $C_7H_7NCl_2$, Formel III (H 872). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen auf der Faser: I. G. Farbenind., D.R.P. 479925; *Frdl.* **16**, 904.

2.6-Dichlor-3-amino-toluol, 2.4-Dichlor-3-methyl-anilin $C_7H_7NCl_2$, Formel IV (H 872). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen auf der Faser: I. G. Farbenind., D.R.P. 479925; *Frdl.* **16**, 904.

4.6-Dichlor-3-amino-toluol, 4.6-Dichlor-3-methyl-anilin $C_7H_7NCl_2$, Formel V (H 872). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen auf der Faser: I. G. Farbenind., D.R.P. 479925; *Frdl.* **16**, 904.

5.6-Dichlor-3-amino-toluol, 4.5-Dichlor-3-methyl-anilin $C_7H_7NCl_2$, Formel VI (H 872). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen auf der Faser: I. G. Farbenind., D.R.P. 479925; *Frdl.* **16**, 904.

4-Brom-3-amino-toluol, 6-Brom-3-methyl-anilin C_7H_8NBr, Formel VII (H 873). F: 46° (HODGSON, MOORE, *Soc.* **1926**, 2038).

5-Brom-3-amino-toluol, 5-Brom-3-methyl-anilin C_7H_8NBr, Formel VIII (H 873). *B.* Durch Reduktion von 5-Brom-3-nitro-toluol mit Zinn(II)-chlorid in wäßrig-alkoholischer Salzsäure, zuletzt auf dem Wasserbad (GIBSON, JOHNSON, *Soc.* **1929**, 1246). — F: 37—38° (G., J.). Kp_{28}: 157,5°; $Kp_{23,5}$: 151° (G., J.); Kp_{15}: 150—151° (v. AUWERS, BORSCHE, WELLER, *B.* **54**, 1311).

Acetylderivat, 5-Brom-3-acetamino-toluol $C_9H_{10}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 873). F: 171—172° (MCALISTER, KENNER, *Soc.* **1928**, 1915). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in Magnesiumsulfat-Lösung 5-Brom-3-acetamino-benzoesäure (McA., K.). Bei der Behandlung mit Salpetersäure (D: 1,5) entsteht nach NEVILE, WINTHER (*B.* **13** [1880], 1945) das Acetylderivat des 5-Brom-6-nitro-3-amino-toluols, nach ELSON, GIBSON, JOHNSON (*Soc.* **1929**, 2740) ein Gemisch von Dinitro-Verbindungen; Salpetersäure (D: 1,45) wirkt nicht ein (E., G., J.).

6-Brom-3-amino-toluol, 4-Brom-3-methyl-anilin C_7H_8NBr, Formel IX (H 873). *B.* Neben anderen Produkten bei allmählichem Eintragen von m-Tolylhydroxylamin in bei 0° gesättigte Bromwasserstoffsäure unter starker Kühlung (BAMBERGER, *B.* **57**, 2088; vgl. B., *A.* **424**, 302). — Tafeln (aus 50%igem Alkohol). F: 81—81,5° (B.), 79,5—80° (korr.) (COFFEY, *Soc.* **1926**, 3224). Flüchtig mit Wasserdampf (B.).

Salicylaldehyd-[4-brom-3-methyl-anil] $C_{14}H_{12}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Durch kurzes Erwärmen von 6-Brom-3-amino-toluol mit Salicylaldehyd in Alkohol (BAMBERGER, *B.* **57**, 2089). — Schwefelgelbe Nadeln oder Tetraeder (aus Alkohol). F: 83°.

6-Brom-3-acetamino-toluol $C_9H_{10}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (E I 405). Nadeln (aus Wasser), F: 103—104° (BAMBERGER, *B.* **57**, 2089); Nadeln (aus Alkohol), F: 113—114° (VECCHIOTTI, *G.* **54**, 419). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in Magnesiumsulfat-Lösung 6-Brom-3-acetamino-benzoesäure (B.).

N-Phenyl-N'-[4-brom-3-methyl-phenyl]-harnstoff $C_{14}H_{13}ON_2Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 6-Brom-3-amino-toluol und Phenylisocyanat in Alkohol (BAMBERGER, *B.* **57**, 2089). — Nadeln. F: 207°.

N-Phenyl-N'-[4-brom-3-methyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{14}H_{13}N_2BrS = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 6-Brom-3-amino-toluol und Phenylsenföl in Äther (BAMBERGER, *B.* **57**, 2089). — Krystalle. F: 137°.

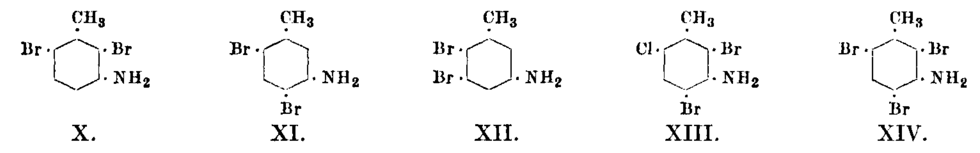
2.6-Dibrom-3-amino-toluol, 2.4-Dibrom-3-methyl-anilin $C_7H_7NBr_2$, Formel X (H 874). Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 66,5—67° (OLIVIER, *R.* **44**, 1110). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser.

Schmelzdiagramm des Systems mit 4.6-Dibrom-3-amino-toluol s. bei diesem. Mit Wasserdampf flüchtig. — Beim Einleiten von Stickoxyden in eine kalte alkoholische Lösung und nachfolgenden Kochen entsteht 2.6-Dibrom-toluol (O., *R.* **45**, 303).

4.6-Dibrom-3-amino-toluol, 4.6-Dibrom-3-methyl-anilin $C_7H_7NBr_2$, Formel XI (H 874). F: 76—77° (OLIVIER, *R.* **44**, 1110). Schmelzdiagramm des Systems mit 2.6-Dibrom-3-amino-toluol (Eutektikum bei 32—33° und ca. 54% 4.6-Dibrom-3-amino-toluol): O., *R.* **44**, 1111, 1112. Ist mit Wasserdampf flüchtig (O., R. **44**, 1110). — Beim Einleiten von Stickoxyden in eine kalte alkoholische Lösung und nachfolgenden Kochen entsteht 2.4-Dibrom-toluol (O., *R.* **45**, 300). Gibt bei 1-stdg. Kochen mit 4 Mol Acetanhydrid 75% 4.6-Dibrom-3-acetamino-toluol und 6% (nicht näher beschriebenes) 4.6-Dibrom-3-diacetylamino-toluol (RAIFORD, TAFT, LANKELMA, *Am. Soc.* **46**, 2052; vgl. DAVIS, *Soc.* **81** [1902], 873). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen auf der Faser: I. G. Farbenind., D.R.P. 479925; *Frdl.* **16**, 906.

4.6-Dibrom-3-acetamino-toluol $C_9H_9ONBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 874; E I 405). Zur Bildung aus 4.6-Dibrom-3-amino-toluol und Acetanhydrid (H 874) vgl. RAIFORD, TAFT, LANKELMA, *Am. Soc.* **46**, 2052. — F: 171,5—172,5° (OLIVIER, *R.* **44**, 1110). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol (O.).

5.6-Dibrom-3-amino-toluol, 4.5-Dibrom-3-methyl-anilin $C_7H_7NBr_2$, Formel XII (H 874; E I 405). Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen auf der Faser: I. G. Farbenind., D.R.P. 479925; *Frdl.* **16**, 906.



6-Chlor-2.4-dibrom-3-amino-toluol, 4-Chlor-2.6-dibrom-3-methyl-anilin $C_7H_6NClBr_2$, Formel XIII. *B.* Bei der Einw. von Brom auf 6-Chlor-3-amino-toluol-sulfonsäure-(4) in siedendem Wasser (DAVIES, *Soc.* **119**, 866). — Nadeln (aus Alkohol). F: 99,5° (korr.). Leicht löslich in siedendem Alkohol. Unlöslich in verdünnter, schwer löslich in heißer rauchender Salzsäure. — Färbt sich beim Aufbewahren rötlich.

2.4.6-Tribrom-3-amino-toluol, 2.4.6-Tribrom-3-methyl-anilin $C_7H_6NBr_3$, Formel XIV (H 874; E I 405). *B.* Durch Eintragen von 6 Atomen Brom in eine alkoh. Lösung von m-Toluidin (BUREŠ, *C.* **1927** II, 1345). Aus m-Toluidin durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 160—175° (vgl. H 854), Verdünnen mit Wasser und Einleiten von Bromdampf (DATTA, BHOUMIK, *Am. Soc.* **43**, 310). — F: 100,6—101° (B.). — Gibt bei 1-stdg. Kochen mit 4 Mol Acetanhydrid 24% 2.4.6-Tribrom-3-acetamino-toluol und 66% 2.4.6-Tribrom-3-diacetylamino-toluol (RAIFORD, TAFT, LANKELMA, *Am. Soc.* **46**, 2052).

2.4.6-Tribrom-3-acetamino-toluol $C_9H_8ONBr_3 = CH_3 \cdot C_6HBr_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 874) *B.* vgl. im vorangehenden Artikel. — Nadeln. F: 155° (vgl. dagegen die Angabe im Hauptwerk (BUREŠ, *C.* **1927** II, 1345).

2.4.6-Tribrom-3-diacetylamino-toluol $C_{11}H_{10}O_2NBr_3 = CH_3 \cdot C_6HBr_3 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$ (H 874). Zur Bildung vgl. RAIFORD, TAFT, LANKELMA, *Am. Soc.* **46**, 2052.

2-Jod-3-amino-toluol, 2-Jod-3-methyl-anilin C_7H_8NI, Formel I auf S. 476 (H 875). *B.* Durch Reduktion von 2-Jod-3-nitro-toluol mit Zinn(II)-chlorid und konz. Salzsäure in Eisessig unterhalb 25° (CHRISTIE, JAMES, KENNER, *Soc.* **123**, 1949). — Beim Eintragen einer alkoh. Lösung in Zinn(II)-chlorid + konz. Salzsäure bei 86,5° werden ca. 64% des Jods abgespalten (BURTON, K., *Soc.* **121**, 677).

4-Jod-3-amino-toluol, 6-Jod-3-methyl-anilin C_7H_8NI, Formel II auf S. 476 (H 875; E I 405). *B.* Durch Reduktion von 4-Jod-3-nitro-toluol mit Eisen und ca. 50%iger Essigsäure (HODGSON, MOORE, *Soc.* **1926**, 2038). — F: 37,5°.

6-Jod-3-amino-toluol, 4-Jod-3-methyl-anilin C_7H_8NI, Formel III auf S. 476 (vgl. H 875; E I 406). *B.* Durch Reduktion von 6-Jod-3-nitro-toluol mit Eisen(II)-sulfat und Ammoniak bei 100° oder mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure in Eisessig (BURTON, KENNER, *Soc.* **121**, 680). — Tafeln (aus Alkohol). F: 46°; der im Hauptwerk angegebene Schmelzpunkt wurde nicht beobachtet. — Beim Eintragen einer alkoh. Lösung in Zinn(II)-chlorid + Salzsäure bei 86,5° werden ca. 36% des Jods abgespalten (B., K., *Soc.* **121**, 677). — Hydrochlorid. Nadeln.

6-Jod-3-acetamino-toluol $C_9H_{10}ONI = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (vgl. H 875; E I 406). Prismen. F: 147—148° (BURTON, KENNER, *Soc.* **121**, 681).

2-Nitro-3-amino-toluol, 2-Nitro-3-methyl-anilin $C_7H_8O_2N_2$, Formel IV. Das H 876 als 2-Nitro-3-amino-toluol beschriebene Präparat (F: 53°) von LIMPRICHT (*B.* 18, 1402) hat nicht diese Konstitution; bei der Reduktion von 2.3-Dinitro-toluol mit alkoh. Schwefelammonium entstand 6.6'-Dinitro-2.2'-dimethyl-diphenylsulfid als Hauptprodukt neben geringen Mengen einer Verbindung vom Schmelzpunkt 54° (KENNER, PARKIN, *Soc.* **117**, 857; BURTON, K., *Soc.* **119**, 1052). — *B.* Durch Reduktion von 2.3-Dinitro-toluol mit Zinn(II)-chlorid und Chlorwasserstoff in absol. Alkohol bei 7° (BU., K., *Soc.* **119**, 1051; vgl. K., P., *Soc.* **117**, 857). Bei 8-stdg. Erhitzen von 3-Chlor-2-nitro-toluol mit Ammoniak (D: 0,88) im Rohr auf 200° (BU., K.). — Dunkelrote oder orangerote Prismen (aus Petroläther + Benzol). F: 107—108° (BU., K.), 108° (korr.) (BOGERT, ALLEN, *Am. Soc.* **49**, 1318). — Gibt beim Diazotieren und Behandeln mit Kaliumjodid-Lösung 3-Jod-2-nitro-toluol (Bo., A.).

2-Nitro-3-acetamino-toluol $C_9H_{10}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 2-Nitro-3-amino-toluol mit Acetylchlorid oder Acetanhydrid (BURTON, KENNER, *Soc.* **119**, 1052). — Prismen (aus Petroläther + Benzol). F: 126°.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
CH_3, I, NH_2	CH_3, NH_2, I	CH_3, I, NH_2	CH_3, NO_2, NH_2	CH_3, NH_2, NO_2	CH_3, O_2N, NH_2	CH_3, O_2N, NH_2

4-Nitro-3-amino-toluol, 6-Nitro-3-methyl-anilin $C_7H_8O_2N_2$, Formel V (H 876; E I 408). *B.* Neben 3-Nitro-4-amino-toluol beim Erhitzen von 3.4-Dinitro-toluol mit wäßrig-methylalkoholischem Ammoniak unter Druck auf 150° (KENNER, PARKIN, *Soc.* **117**, 858; ELSON, GIBSON, JOHNSON, *Soc.* **1929**, 2739). Neben 3-Nitro-4-amino-toluol und wenig 3.4-Diamino-toluol bei der Reduktion von 3.4-Dinitro-toluol mit Zinn(II)-chlorid und Chlorwasserstoff in Alkohol bei 7° (BURTON, K., *Soc.* **119**, 1052). — F: 109° (K., P.). Gibt mit 3-Nitro-4-amino-toluol ein bei 70° und 48% 4-Nitro-3-amino-toluol liegendes Eutektikum (B., K.).

4-Nitro-3-methylamino-toluol $C_8H_{10}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CH_3$ (H 876). *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-3-methoxy-toluol mit wäßr. Methylamin-Lösung auf 165° (BRADY, REYNOLDS, *Soc.* **1928**, 201). — Gibt bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in siedendem Wasser (nicht näher beschriebenes) 4-Amino-3-methylamino-toluol, das beim Diazotieren in salzsaurer Lösung und anschließenden Kochen in 1.6-Dimethyl-benztriazol (Syst. Nr. 3804) übergeht.

Salicylaldehyd-[6-nitro-3-methyl-anil] (?) („Salicyliden-1.3.6-nitrotoluidin") $C_{14}H_{12}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. Nadeln. F: 125° (GALLAGHER, *Bl.* [4] **29**, 691). Ist nicht phototrop (G., *Bl.* [4] **29**, 691). Photoelektrisches Verhalten bei Ultraviolett-Bestrahlung: G., *Bl.* [4] **29**, 969.

4-Nitro-3-acetamino-toluol $C_9H_{10}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 877; E I 408). *B.* Neben 6-Nitro-3-acetamino-toluol bei der Einw. von Kupfernitrat-trihydrat auf eine Lösung von m-Toluidin in Acetanhydrid unter Eiskühlung (COFFEY, *Soc.* **1926**, 3218). — F: 85,8°.

5-Nitro-3-amino-toluol, 5-Nitro-3-methyl-anilin $C_7H_8O_2N_2$, Formel VI (H 877). Zur Bildung durch Reduktion von 3.5-Dinitro-toluol mit alkoh. Schwefelammonium vgl. BRADY, DAY, ROLT, *Soc.* **121**, 529; HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* **123**, 2990.

5-Nitro-3-acetamino-toluol $C_9H_{10}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Nitro-3-amino-toluol und Acetanhydrid (BRADY, DAY, ROLT, *Soc.* **121**, 529). — Mikrokrystallines Pulver (aus Benzol). F: 187°. — Gibt beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure hauptsächlich 5.6-Dinitro-3-acetamino-toluol, beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,5) hauptsächlich 4.5-Dinitro-3-acetamino-toluol.

6-Nitro-3-amino-toluol, 4-Nitro-3-methyl-anilin $C_7H_8O_2N_2$, Formel VII (H 877; E I 408). *B.* Zur Bildung durch Nitrierung von m-Toluidin (H 877) vgl. KENNER, PARKIN, *Soc.* **117**, 858. Neben überwiegenden Mengen 5-Nitro-2-amino-toluol beim Erhitzen von 2.5-Dinitro-toluol mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak auf 150° (K., P., *Soc.* **117**, 859) und bei der Reduktion von 2.5-Dinitro-toluol mit Zinn(II)-chlorid und Chlorwasserstoff in Alkohol bei 7° (BURTON, K., *Soc.* **119**, 1053). — F: 133° (K., P.). Etwas flüchtig mit Wasserdampf (K., P.). — Liefert beim Behandeln mit 2 Mol Chlorjod in Chloroform 4-Jod-6-nitro-3-amino-toluol und geringere Mengen 2.4-Dijod-6-nitro-3-amino-toluol (KALB, Mitarb., *B.* **59**, 1867). Beim Diazotieren in Gegenwart von Schwefeldioxyd in Alkohol bildet sich 6-Nitro-toluol-sulfonsäure-(3)-[4-nitro-3-methyl-phenylhydrazid] (Syst. Nr. 2070) (COFFEY, *Soc.* **1926**, 641). — Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl: MARGOSCHES, KRISTEN, *B.* **56**, 1947.

6-Nitro-3-acetamino-toluol $C_9H_{10}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 877). *B.* Aus 6-Nitro-3-amino-toluol und Acetanhydrid in Gegenwart von wenig Schwefelsäure (KENNER, PARKIN, *Soc.* **117**, 859). Neben 4-Nitro-3-acetamino-toluol bei der Einw. von Kupfernitrat-trihydrat auf eine Lösung von m-Toluidin in Acetanhydrid unter Eiskühlung (COFFEY, *Soc.* **1926**, 3219). Zur Bildung durch Nitrierung von Acet-m-toluidid (H 877 im Artikel 6-Nitro-3-amino-toluol) vgl. COOK, BRADY, *Soc.* **117**, 752. — F: 104° (K., P.). — Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) unterhalb 25° 4.6-Dinitro-3-acetamino-toluol und geringere Mengen 2.6-Dinitro-3-acetamino-toluol (COOK, BR.).

ω.ω.ω-**Trifluor-2-nitro-3-amino-toluol, 2-Nitro-3-amino-benzotrifluorid** $C_7H_5O_2N_2F_3$, Formel VIII. *B.* Durch Verseifung von *ω.ω.ω*-Trifluor-2-nitro-3-acetamino-toluol mit Natronlauge (ROUCHE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **13**, 347; *C.* **1927** II, 1817). — Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). F: 64°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther, kaum löslich in Wasser. — Beim Behandeln mit Äthylnitrit und alkoh. Schwefelsäure entsteht *ω.ω.ω*-Trifluor-2-nitro-toluol. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Wasser). — Sulfat. Krystalle (aus Wasser).

ω.ω.ω-**Trifluor-2-nitro-3-acetamino-toluol** $C_9H_7O_3N_2F_3 = CF_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Neben *ω.ω.ω*-Trifluor-4-nitro-3-acetamino-toluol beim Behandeln von *ω.ω.ω*-Trifluor-3-acetamino-toluol mit Acetylnitrat (ROUCHE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **13**, 347; *C.* **1927** II, 1817). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 171°.

ω.ω.ω-**Trifluor-4-nitro-3-amino-toluol, 4-Nitro-3-amino-benzotrifluorid** $C_7H_5O_2N_2F_3$, Formel IX. *B.* Neben überwiegenden Mengen *ω.ω.ω*-Trifluor-6-nitro-3-amino-toluol beim Behandeln von *ω.ω.ω*-Trifluor-3-acetamino-toluol mit Salpeterschwefelsäure unter Kühlung (ROUCHE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **13**, 347; *C.* **1927** II, 1817). — Orangerote Krystalle (aus Alkohol oder Petroläther). F: 101°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther, kaum löslich in Wasser. — Läßt sich nicht acetylieren und liefert keine Salze. Beim Behandeln mit Äthylnitrit und alkoh. Schwefelsäure entsteht *ω.ω.ω*-Trifluor-4-nitro-toluol.

ω.ω.ω-**Trifluor-4-nitro-3-acetamino-toluol** $C_9H_7O_3N_2F_3 = CF_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* s. o. bei *ω.ω.ω*-Trifluor-2-nitro-3-acetamino-toluol. — Rot. — Gibt beim Verseifen *ω.ω.ω*-Trifluor-4-nitro-3-amino-toluol (ROUCHE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **13**, 347; *C.* **1927** II, 1817).

ω.ω.ω-**Trifluor-6-nitro-3-amino-toluol, 6-Nitro-3-amino-benzotrifluorid** $C_7H_5O_2N_2F_3$, Formel X. *B.* Neben geringeren Mengen *ω.ω.ω*-Trifluor-4-nitro-3-amino-toluol beim Behandeln von *ω.ω.ω*-Trifluor-3-acetamino-toluol mit Salpeterschwefelsäure unter Kühlung (ROUCHE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **13**, 347; *C.* **1927** II, 1817). — Gelbe Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 129°. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther. — Beim Behandeln mit Äthylnitrit und alkoh. Schwefelsäure entsteht *ω.ω.ω*-Trifluor-2-nitro-toluol.

VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	XIII.
CF_3; NO_2; NH_2	CF_3; NH_2; NO_2	CF_3; O_2N; NH_2	CH_3; NO_2; NH_2; Cl	CH_3; Cl; NH_2; NO_2	CH_3; Cl; NH_2; NO_2

ω.ω.ω-**Trifluor-6-nitro-3-acetamino-toluol** $C_9H_7O_3N_2F_3 = CF_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. F: 123,5° (ROUCHE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **13**, 349; *C.* **1927** II, 1817).

4-Chlor-2-nitro-3-amino-toluol, 6-Chlor-2-nitro-3-methyl-anilin $C_7H_7O_2N_2Cl$, Formel XI. *B.* Durch Hydrolyse des Acetylderivats (s. u.) mit 50%iger Schwefelsäure (KENNER, TOD, WITHAM, *Soc.* **127**, 2347). Durch Erhitzen von 4-Chlor-2.3-dinitro-toluol mit Methanol und Ammoniak (D: 0,88) auf 140—150° (K., T., W., *Soc.* **127**, 2348). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 52—53°. Mit Wasserdampf flüchtig. — Gibt beim Diazotieren und Kochen mit Alkohol 4-Chlor-2-nitro-toluol.

4-Chlor-2-nitro-3-acetamino-toluol $C_9H_9O_3N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Neben 4-Chlor-6-nitro-3-acetamino-toluol beim Behandeln von 4-Chlor-3-acetamino-toluol mit Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig + Schwefelsäure (KENNER, TOD, WITHAM, *Soc.* **127**, 2347). — Prismen (aus absol. Alkohol). F: 210—212°.

2-Chlor-4-nitro-3-amino-toluol, 2-Chlor-6-nitro-3-methyl-anilin $C_7H_7O_2N_2Cl$, Formel XII. *B.* Bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf 2-Chlor-3.4-dinitro-toluol (MORGAN, GLOVER, *Soc.* **119**, 1704). — Goldgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 105°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol, schwerer in Petroläther. Gibt mit alkoh. Natronlauge eine tief orangerote Färbung. — Gibt beim Diazotieren und Kochen mit Alkohol 2-Chlor-4-nitro-toluol.

2-Chlor-6-nitro-3-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{11}O_2N_2Cl = CH_3\cdot C_6H_2Cl(NO_2)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch 20-stdg. Kochen von 2-Chlor-3.4-dinitro-toluol mit Anilin in Alkohol (MORGAN, GLOVER, *Soc.* **119**, 1704). Bei 20-stdg. Kochen von 2-Chlor-4-nitro-3-amino-toluol mit Brombenzol, Kaliumcarbonat und wenig Kupfer(I)-jodid in Nitrobenzol (M., GL., *Soc.* **119**, 1705). — Orangerote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 95°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol, schwerer in Petroläther. Gibt mit heißer konzentrierter Schwefelsäure eine violette Färbung, die über Purpurrot und Tiefrot schließlich in Braunschwarz übergeht.

6-Chlor-4-nitro-3-amino-toluol, 4-Chlor-6-nitro-3-methyl-anilin $C_7H_7O_2N_2Cl$, Formel XIII auf S. 477 (E I 408). *B.* Zur Bildung durch Nitrierung von 6-Chlor-3-acetamino-toluol und nachfolgende Verseifung (BASF, D.R.P. 226772; *Frdl.* **10**, 931) vgl. MORGAN, CHALLENOR, *Soc.* **119**, 1544. Entsteht in Form eines schwer trennbaren Gemisches mit geringeren Mengen 6-Chlor-3-nitro-4-amino-toluol beim Behandeln von 6-Chlor-3.4-dinitro-toluol mit gesättigtem alkoholischem Ammoniak (M., DREW, *Soc.* **117**, 789; M., CH., *Soc.* **119**, 1538). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 158—159° (M., CH., *Soc.* **119**, 1545). Schmelzdiagramm des Systems mit 6-Chlor-3-nitro-4-amino-toluol: M., CH., *Soc.* **119**, 1545. — Gibt beim Erhitzen mit Brombenzol, Kaliumcarbonat und wenig Kupfer(I)-jodid 4-Chlor-6-nitro-3-methyl-diphenylamin und geringe Mengen einer tiefroten, bei 128—129° schmelzenden krystallinischen Substanz (M., JONES, *Soc.* **119**, 190).

6-Chlor-4-nitro-3-methylamino-toluol $C_8H_9O_2N_2Cl = CH_3\cdot C_6H_2Cl(NO_2)\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Methylamin auf 6-Chlor-3.4-dinitro-toluol in absol. Alkohol bei 15° (MORGAN, JONES, *Soc.* **119**, 189). Durch Erwärmen von 6-Chlor-4-nitro-3-amino-toluol mit 0,75 Tln. Dimethylsulfat in Toluol auf dem Wasserbad (M., J.; vgl. M., CHALLENOR, *Soc.* **119**, 1545). — Rote Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 127° (M., J.).

4-Chlor-6-nitro-3-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{11}O_2N_2Cl = CH_3\cdot C_6H_2Cl(NO_2)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Bei 36-stdg. Kochen von 6-Chlor-3.4-dinitro-toluol mit 2,5 Mol Anilin in Alkohol (MORGAN, JONES, *Soc.* **119**, 190). Durch Kochen von 6-Chlor-4-nitro-3-amino-toluol mit Brombenzol, Kaliumcarbonat und wenig Kupfer(I)-jodid (M., J.; vgl. M., CHALLENOR, *Soc.* **119**, 1545). — Orangerote Pyramiden (aus Petroläther). F: 95—96°.

6-Chlor-4-nitro-3-acetamino-toluol $C_9H_9O_3N_2Cl = CH_3\cdot C_6H_2Cl(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandlung von 6-Chlor-3-acetamino-toluol mit Salpetersäure (D: 1,45) bei Raumtemperatur (MORGAN, CHALLENOR, *Soc.* **119**, 1544). — Goldgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 113°.

6-Chlor-4-nitro-3-methylnitrosamino-toluol $C_8H_8O_3N_3Cl = CH_3\cdot C_6H_2Cl(NO_2)\cdot N(NO)\cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrosierung von 6-Chlor-4-nitro-3-methylamino-toluol (MORGAN, JONES, *Soc.* **119**, 189). — Gelbe Tafeln. F: 70°.

4-Chlor-6-nitro-3-methyl-diphenylnitrosamin $C_{13}H_{10}O_3N_3Cl = CH_3\cdot C_6H_2Cl(NO_2)\cdot N(NO)\cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MORGAN, JONES, *Soc.* **119**, 190). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 95—96°.

4-Chlor-6-nitro-3-amino-toluol, 6-Chlor-4-nitro-3-methyl-anilin $C_7H_7O_2N_2Cl$, Formel XIV. *B.* Durch Hydrolyse des Acetylderivats (s. u.) mit 50%iger Schwefelsäure (KENNER, TOD, WITHAM, *Soc.* **127**, 2347). Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von 4-Chlor-2.5-dinitro-toluol mit wäßrig-methylalkoholischem Ammoniak auf 160° (K., T., W., *Soc.* **127**, 2348). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 120—121°. — Gibt beim Diazotieren und Behandeln mit Kupfer(I)-chlorid 4.5-Dichlor-2-nitro-toluol.

4-Chlor-6-nitro-3-acetamino-toluol $C_9H_9O_3N_2Cl = CH_3\cdot C_6H_2Cl(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Neben 4-Chlor-2-nitro-3-acetamino-toluol beim Behandeln von 4-Chlor-3-acetamino-toluol mit Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig + Schwefelsäure (KENNER, TOD, WITHAM, *Soc.* **127**, 2346). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 134—135°.

XIV.	XV.	XVI.	XVII.	XVIII.	XIX.
CH_3; O_2N; NH_2; Cl	CH_3; Cl; Cl; NH_2; NO_2	CH_3; O_2N; Br; NH_2	CH_3; O_2N; NH_2; I	CH_3; O_2N; I; NH_2; I	CH_3; NO_2; NH_2; NO_2

2.6-Dichlor-4-nitro-3-amino-toluol, 2.4-Dichlor-6-nitro-3-methyl-anilin $C_7H_6O_2N_2Cl_2$, Formel XV. *B.* Durch Erhitzen von 2.6-Dichlor-3.4-dinitro-toluol mit alkoh. Ammoniak unter Druck auf 90—127° (DAVIES, LEEPER, *Soc.* **1926**, 1416). — Tiefgelbe Tafeln (aus Benzol), braune Prismen (aus Alkohol). F: 136°. Löslich in konz. Mineralsäuren. — Liefert beim Diazotieren und Zersetzen des Diazoniumsulfats mit Alkohol 2.6-Dichlor-4-nitro-toluol.

2.6-Dichlor-4-nitro-3-acetamino-toluol $C_9H_8O_3N_2Cl_2 = CH_3\cdot C_6HCl_2(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.6-Dichlor-4-nitro-3-amino-toluol und Acetylchlorid in siedendem Benzol (DAVIES, LEEPER, *Soc.* **1926**, 1416). — Tafeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 185°.

2.6-Dichlor-4-nitro-3-chloracetamino-toluol $C_9H_7O_3N_2Cl_3 = CH_3 \cdot C_6HCl_2(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. Tafeln (aus Alkohol). F: 170° (DAVIES, LEEPER, *Soc.* **1926**, 1417).

2.6-Dichlor-4-nitro-3-benzamino-toluol $C_{14}H_{10}O_3N_2Cl_2 = CH_3 \cdot C_6HCl_2(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle. F: 215° (DAVIES, LEEPER, *Soc.* **1926**, 1417).

5-Brom-6-nitro-3-amino-toluol, 5-Brom-4-nitro-3-methyl-anilin $C_7H_7O_2N_2Br$, Formel XVI (H 878). ELSON, GIBSON, JOHNSON (*Soc.* **1929**, 2737, 2740) konnten diese Verbindung nach den Angaben von NEVILE, WINTHER (*B.* **13**, 1945; H 878) nicht erhalten.

H 878, Z. 23—24 v. o. statt „5-Brom-3-amino-toluol" lies „5-Brom-3-acetamino-toluol".

4-Jod-6-nitro-3-amino-toluol, 6-Jod-4-nitro-3-methyl-anilin $C_7H_7O_2N_2I$, Formel XVII. *B.* Neben geringeren Mengen 2.4-Dijod-6-nitro-3-amino-toluol bei der Einw. von 2 Mol Chlorjod auf 6-Nitro-3-amino-toluol in Chloroform (KALB, Mitarb., *B.* **59**, 1867). — Gelbe Blättchen mit bläulichem Oberflächenglanz (aus Alkohol). F: 177—178°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Eisessig, unlöslich in Äther und Petroläther. — Geht bei weiterer Behandlung mit Chlorjod in Chloroform in 2.4-Dijod-6-nitro-3-amino-toluol über. — Hydrochlorid. Krystallinisch. Fast unlöslich in Chloroform.

2.4-Dijod-6-nitro-3-amino-toluol, 2.6-Dijod-4-nitro-3-methyl-anilin $C_7H_6O_2N_2I_2$, Formel XVIII. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Blättchen (aus Alkohol). F: 145—146° (KALB, Mitarb., *B.* **59**, 1867, 1868). Leicht löslich in Äther, Benzol, Alkohol, Eisessig und Chloroform. Wird aus der Lösung in Chloroform durch Chlorwasserstoff nicht gefällt.

2.4-Dinitro-3-amino-toluol, 2.6-Dinitro-3-methyl-anilin $C_7H_7O_4N_3$, Formel XIX (H 878; E I 409). Zur Bildung aus 2.3.4-Trinitro-toluol und Ammoniak vgl. RYAN, O'RIORDAN, *Pr. irish Acad.* **34** [B] [1917/19], 185; GORNALL, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1983.

2.4-Dinitro-3-methylamino-toluol $C_8H_9O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzung von 2.3.4-Trinitro-toluol mit Methylaminhydrochlorid und Ammoniak in heißem wäßrigem Alkohol (BRADY, GIBSON, *Soc.* **119**, 101). Bei der Einw. von 2.3.4-Trinitro-toluol auf Benzylidenmethylamin in siedendem Alkohol (GIUA, *G.* **53**, 54). — Gelbe bis orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 81° (GIUA; B., G.). Leicht löslich in heißem Alkohol (B., G.). — Liefert mit Stickstofftetroxyd in Eisessig 2.4-Dinitro-3-methylnitrosamino-toluol (B., G.). Bei der Einw. von Salpetersäure erhält man je nach den Bedingungen 2.4-Dinitro-3-methylnitramino-toluol oder 2.4.6-Trinitro-3-methylnitramino-toluol (B., G.).

2.4-Dinitro-3-dimethylamino-toluol $C_9H_{11}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Umsetzung von 2.3.4-Trinitro-toluol mit Dimethylaminhydrochlorid und konz. Ammoniak in siedendem Alkohol (BRADY, GIBSON, *Soc.* **119**, 102). — Orangefarbenes Öl. — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,5) bei 50—100° 2.4.6-Trinitro-3-methylnitramino-toluol.

2.4-Dinitro-3-äthylamino-toluol $C_9H_{11}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 2.3.4-Trinitro-toluol mit Benzylidenäthylamin in Alkohol (GIUA, PETRONIO, *J. pr.* [2] **110**, 306). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 68—69°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

2.4-Dinitro-3-propylamino-toluol $C_{10}H_{13}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (GIUA, PETRONIO, *J. pr.* [2] **110**, 307). — Gelbe Blättchen (aus 60%igem Alkohol). F: 64—65°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol und Eisessig.

2.6-Dinitro-3-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{11}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 2.3.4-Trinitro-toluol mit Anilin in Alkohol (RYAN, O'RIORDAN, *Pr. irish Acad.* **34** [B] [1917/19], 187). — Prismen (aus Alkohol). F: 114—115° (R., O'R.). — Liefert bei der Reduktion mit wäßrig-alkoholischer Ammoniumsulfid-Lösung auf dem Wasserbad 6(oder 2)-Nitro-2(oder 6)-amino-3-methyl-diphenylamin (Syst. Nr. 1778) (BRADY, HEWETSON, KLEIN, *Soc.* **125**, 2404).

CH_3 ; $\cdot NO_2$; $\cdot NH \cdot C_6H_5$; NO_2

2.6.3'-Trinitro-3-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{10}O_6N_4 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Bei längerem Erwärmen von 2.3.4-Trinitro-toluol mit 3-Nitro-anilin in Alkohol (RYAN, GLOVER, *Pr. irish Acad.* **34** [B] [1917/19], 103). — Strohgelbe Nadeln. F: 199° (Zers.). Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

2.6-Dinitro-3.3'-dimethyl-diphenylamin $C_{14}H_{13}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Umsetzung von 2.3.4-Trinitro-toluol mit m-Toluidin in siedendem Alkohol (BRADY, HEWETSON, KLEIN, *Soc.* **125**, 2403). — Ziegelrote Krystalle (aus Alkohol). F: 110°.

2.4-Dinitro-3-acetamino-toluol $C_9H_9O_5N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 2.4-Dinitro-3-amino-toluol mit Acetanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure (COOK, BRADY, *Soc.* **117**, 752). — Nadeln (aus Alkohol). F: 211—212°.

2.6-Dinitro-3-methyl-phenylharnstoff $C_8H_8O_5N_4 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Umsetzung von 2.3.4-Trinitro-toluol mit Cyanamid in wäßr. Alkohol bei 50—55° und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (GIUA, PETRONIO, *J. pr.* [2] **110**, 303). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 224—225°. Löslich in Chloroform, Alkohol, Äther und Aceton, schwer löslich in Petroläther. Gibt mit alkoh. Kalilauge eine dunkelrote Färbung.

2.4-Dinitro-3-methylnitrosamino-toluol $C_8H_8O_5N_4 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot N(CH_3) \cdot NO$. *B.* Bei der Einw. von Stickstofftetroxyd auf 2.4-Dinitro-3-methylamino-toluol in Eisessig (BRADY, GIBSON, *Soc.* **119**, 104). — Nadeln (aus Alkohol). F: 65°.

2.4-Dinitro-3-methylnitramino-toluol $C_8H_8O_6N_4 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot N(CH_3) \cdot NO_2$. *B.* Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) auf 2.4-Dinitro-3-methylamino-toluol bei 50° (BRADY, GIBSON, *Soc.* **119**, 103). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 111°. — Liefert bei weiterer Einw. von rauchender Salpetersäure 2.4.6-Trinitro-3-methylnitramino-toluol. Gibt beim Erwärmen mit Phenol und 80%iger Schwefelsäure 2.4.6-Trinitro-3-methylamino-toluol.

2.6-Dinitro-3-amino-toluol, 2.4-Dinitro-3-methyl-anilin $C_7H_7O_4N_3$, Formel I (H 879; E I 409). *B.* Beim Erhitzen von 2.6-Dinitro-3-methoxy-toluol mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak auf 130° (DREW, *Soc.* **117**, 1618).

2.6-Dinitro-3-acetamino-toluol $C_9H_9O_5N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (E I 409). *B.* Neben überwiegenden Mengen 4.6-Dinitro-3-acetamino-toluol beim Behandeln von Acet-m-toluidid oder 6-Nitro-3-acetamino-toluol mit überschüssiger Salpetersäure (D: 1,5) unterhalb 25° (COOK, BRADY, *Soc.* **117**, 750, 752).

I. CH_3; O_2N; NO_2; NH_2 II. CH_3; O_2N; NH_2; NO_2 III. CH_3; O_2N; NH_2; NO_2

4.5-Dinitro-3-amino-toluol, 5.6-Dinitro-3-methyl-anilin $C_7H_7O_4N_3$, Formel II. *B.* Beim Erwärmen von 4.5-Dinitro-3-acetamino-toluol mit wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BRADY, DAY, ROLT, *Soc.* **121**, 532). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 141°.

4.5-Dinitro-3-acetamino-toluol $C_9H_9O_5N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Neben geringeren Mengen 5.6-Dinitro-3-acetamino-toluol beim Eintragen von 5-Nitro-3-acetamino-toluol in Salpetersäure (D: 1,5) bei 2—3° (BRADY, DAY, ROLT, *Soc.* **121**, 530). — Nadeln (aus Alkohol). F: 177°.

4.6-Dinitro-3-amino-toluol, 4.6-Dinitro-3-methyl-anilin $C_7H_7O_4N_3$, Formel III (H 879; E I 409). *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von 4.6-Dinitro-3-p-toluolsulfonyloxy-toluol in siedendem Xylol (SANE, JOSHI, *J. indian chem. Soc.* **5**, 300; *C.* **1928** II, 1432). Beim Kochen des Natriumsalzes der 4.6-Dinitro-toluol-sulfonsäure-(3) mit Ammoniak (MURAOUR, *Bl.* [4] **35**, 370).

4.6-Dinitro-3-methylamino-toluol $C_8H_9O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzung von 2.4.5-Trinitro-toluol mit Methylaminhydrochlorid und Ammoniak in heißem wäßrigem Alkohol (BRADY, GIBSON, *Soc.* **119**, 101). Bei der Einw. von 2.4.5-Trinitro-toluol auf Benzyliden-methylamin in siedendem Alkohol (GIUA, *G.* **58**, 54). Beim Erhitzen von 4.6-Dinitro-3-methoxy-toluol mit Methylamin in Alkohol unter Druck auf 100° (KERKHOF, *R.* **48**, 253). — Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 173° (B., G.; K.), 172—173° (GIUA, PETRONIO, *J. pr.* [2] **110**, 306 Anm.). Schwer löslich in siedendem Alkohol (B., G.). — Läßt sich durch Behandlung mit der berechneten Menge Ammoniumsulfid in kaltem Pyridin zu 6-Nitro-4-amino-3-methylamino-toluol (Syst. Nr. 1778) reduzieren (B., DAY, REYNOLDS, *Soc.* **1929**, 2265). Liefert mit Stickstofftetroxyd in Eisessig 4.6-Dinitro-3-methylnitrosamino-toluol (B., G.). Bei der Einw. von Salpetersäure erhält man je nach den Bedingungen 4.6-Dinitro-3-methylnitramino-toluol oder 2.4.6-Trinitro-3-methylnitramino-toluol (B., G.).

4.6-Dinitro-3-dimethylamino-toluol $C_9H_{11}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot N(CH_3)_2$ (H 879). *B.* Durch Umsetzung von 2.4.5-Trinitro-toluol mit Dimethylaminhydrochlorid und konz. Ammoniak in siedendem Alkohol (BRADY, GIBSON, *Soc.* **119**, 102). — In organischen Lösungsmitteln leichter löslich als 4.6-Dinitro-3-methylamino-toluol. — Gibt beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,5) bei 50—100° 2.4.6-Trinitro-3-methylnitramino-toluol.

4.6-Dinitro-3-äthylamino-toluol $C_9H_{11}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 2.4.5-Trinitro-toluol mit Benzyliden-äthylamin in Alkohol (GIUA, PETRONIO, *J. pr.* [2] **110**, 306). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 125—126°. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

4.6-Dinitro-3-propylamino-toluol $C_{10}H_{13}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (GIUA, PETRONIO, *J. pr.* [2] **110**, 308). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 106—107°. Löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Eisessig.

4.6-Dinitro-3-isoamylamino-toluol $C_{12}H_{17}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_5H_{11}$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (GIUA, PETRONIO, *J. pr.* [2] **110**, 308). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 87—88°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

4.6(?)-Dinitro-3-cyclohexylamino-toluol $C_{13}H_{17}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_{11}$. *B.* Beim Behandeln von Cyclohexyl-m-toluidin mit warmer verdünnter oder mit kalter konzentrierter Salpetersäure (BUSCH, GEBELEIN, *J. pr.* [2] **115**, 121). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 137°. Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwer in Benzol und Äther, unlöslich in Wasser.

4.6-Dinitro-3-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{11}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 879). F: 145° (MARQUEYROL, KOEHLER, JOVINET, *Bl.* [4] **27**, 422).

4.6.3′-Trinitro-3-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{10}O_6N_4$, Formel IV. *B.* Beim Erwärmen von 2.4.5-Trinitro-toluol mit 3-Nitro-anilin in Alkohol (RYAN, GLOVER, *Pr. irish Acad.* [B] **34** [1917/19], 102). — Dunkelgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 199° (Zers.). Löslich in Aceton, sehr schwer löslich in anderen organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber, in alkoh. Kalilauge mit orangeroter Farbe.

4.6.4′-Trinitro-3-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{10}O_6N_4 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (RYAN, GLOVER, *Pr. irish Acad.* [B] **34** [1917/19], 102). — Strohgelbe Nadeln (aus Aceton + Alkohol). F: 210° (Zers.). Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Aceton. Wird durch konz. Schwefelsäure rot gefärbt und mit gelber Farbe gelöst.

4′.6′-Dinitro-2.3′-dimethyl-diphenylamin $C_{14}H_{13}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Umsetzung von 2.4.5-Trinitro-toluol mit o-Toluidin in siedendem Alkohol (BRADY, HEWETSON, KLEIN, *Soc.* **125**, 2403). — Braunrote Krystalle (aus Alkohol). F: 99°.

4.6-Dinitro-3.3′-dimethyl-diphenylamin $C_{14}H_{13}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (BRADY, HEWETSON, KLEIN, *Soc.* **125**, 2403). — Orangefarbene Krystalle (aus Alkohol). F: 135°. — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,5) auf dem Wasserbad 2.4.6.2′.4′.6′-Hexanitro-3.3′-dimethyl-diphenylamin.

4.6-Dinitro-3-acetamino-toluol $C_9H_9O_5N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Neben geringeren Mengen 2.6-Dinitro-3-acetamino-toluol beim Behandeln von Acet-m-toluidid oder von 6-Nitro-3-acetamino-toluol mit überschüssiger Salpetersäure (D: 1,5) unterhalb 25° (COOK, BRADY, *Soc.* **117**, 750, 752). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 103°.

4.6-Dinitro-3-methyl-phenylharnstoff $C_8H_8O_5N_4 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von [4.6-Dinitro-3-methyl-phenyl]-cyanamid mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (GIUA, PETRONIO, *J. pr.* [2] **110**, 302). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol oder verd. Aceton). F: 205—206° (Zers.). Sehr leicht löslich in kaltem Aceton, löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Chloroform, Benzol und Petroläther.

[4.6-Dinitro-3-methyl-phenyl]-cyanamid $C_8H_6O_4N_4 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CN$. *B.* Aus 2.4.5-Trinitro-toluol und Cyanamid in wäßr. Alkohol bei 50—55° (GIUA, PETRONIO, *J. pr.* [2] **110**, 301). — Goldgelbe Nadeln (aus Benzol oder wäßr. Alkohol). F: 161—162°; die Schmelze ist rötlichgelb und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig, schwer löslich in Äther und Petroläther. Gibt mit alkoh. Kalilauge eine grüne, bald in Rotbraun übergehende Färbung.

IV. CH_3, O_2N, NO_2 · NH · C_6H_4 · NO_2 V. CH_3, O_2N, O_2N, NH_2 VI. CH_3, O_2N, NO_2, $NH \cdot CH_3$, NO_2

N-Nitro-N′-[4.6-dinitro-3-methyl-phenyl]-harnstoff $C_8H_7O_7N_5 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NO_2$. *B.* Bei längerer Einw. von rauchender Salpetersäure auf [4.6-Dinitro-3-methyl-phenyl]-cyanamid (GIUA, PETRONIO, *J. pr.* [2] **110**, 302). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 168° bis 169° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, löslich in Benzol und Chloroform, schwer löslich in Petroläther. Gibt mit alkoh. Kalilauge eine grüne Färbung. — Gibt beim Kochen mit konz. Ammoniak 4.6-Dinitro-3-methyl-phenylharnstoff.

4.6-Dinitro-3-methylnitrosamino-toluol $C_8H_8O_5N_4 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot N(CH_3) \cdot NO$. *B.* Bei der Einw. von Stickstofftetroxyd auf 4.6-Dinitro-3-methylamino-toluol in Eisessig (BRADY, GIBSON, *Soc.* **119**, 104). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 94°.

4.6-Dinitro-3-methylnitramino-toluol $C_8H_8O_6N_4 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot N(CH_3) \cdot NO_2$. *B.* Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) auf 4.6-Dinitro-3-methylamino-toluol bei 50° (BRADY, GIBSON, *Soc.* **119**, 103). — Gelbe Tafeln (aus Aceton oder Wasser). F: 157° (Zers.). — Liefert mit rauchender Salpetersäure 2.4.6-Trinitro-3-methylnitramino-toluol. Gibt beim Erwärmen mit Phenol und 80%iger Schwefelsäure 4.6-Dinitro-3-methylamino-toluol.

5.6-Dinitro-3-amino-toluol, 4.5-Dinitro-3-methyl-anilin $C_7H_7O_4N_3$, Formel V auf S. 481. *B.* Beim Erwärmen von 5.6-Dinitro-3-acetamino-toluol mit 50%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BRADY, DAY, ROLT, *Soc.* **121**, 530, 532). — Orangegelbe Tafeln (aus Benzol). F: 165°.

5.6-Dinitro-3-acetamino-toluol $C_9H_9O_5N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Neben geringen Mengen 4.5-Dinitro-3-acetamino-toluol beim Eintragen einer Lösung von 5-Nitro-3-acetamino-toluol in kalter konzentrierter Schwefelsäure in Salpetersäure (D: 1,5) unterhalb 9° (BRADY, DAY, ROLT, *Soc.* **121**, 529). — Gelbliches Krystallpulver (aus Acetanhydrid). F: 172°.

2.4.6-Trinitro-3-methylamino-toluol $C_8H_8O_6N_4$, Formel VI auf S. 481 (H 879). *B.* Beim Behandeln von 2.4.6-Trinitro-3-methylnitramino-toluol mit einer Lösung von Phenol in 80%iger Schwefelsäure bei 50—90° (BRADY, GIBSON, *Soc.* **119**, 104). — Liefert mit Stickstofftetroxyd in Eisessig 2.4.6-Trinitro-3-methylnitrosamino-toluol.

2.4.6.2'.4'.6'-Hexanitro-3.3'-dimethyl-diphenylamin $C_{14}H_9O_{12}N_7 = [CH_3 \cdot C_6H(NO_2)_3]_2NH$. *B.* Beim Erwärmen von 4.6-Dinitro-3.3'-dimethyl-diphenylamin mit Salpetersäure (D: 1,5) auf dem Wasserbad (BRADY, HEWETSON, KLEIN, *Soc.* **125**, 2404). — Braune Tafeln (aus Alkohol). F: 60°.

2.4.6-Trinitro-3-acetamino-toluol $C_9H_8O_7N_4 = CH_3 \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 2.4.6-Trinitro-3-amino-toluol mit Acetanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure (COOK, BRADY, *Soc.* **117**, 752). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). F: 249° (Zers.).

2.4.6-Trinitro-3-methylnitrosamino-toluol $C_8H_7O_7N_5 = CH_3 \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot N(CH_3) \cdot NO$. *B.* Bei der Einw. von Stickstofftetroxyd auf 2.4.6-Trinitro-3-methylamino-toluol in Eisessig (BRADY, GIBSON, *Soc.* **119**, 103). — Hellbraune Krystalle (aus Alkohol). F: 120°.

2.4.6-Trinitro-3-methylnitramino-toluol, Methyltetryl $C_8H_7O_8N_5 = CH_3 \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot N(CH_3) \cdot NO_2$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-3-methylamino-toluol oder 2.4-Dinitro-3-dimethylamino-toluol oder den entsprechenden 4.6-Dinitro-Derivaten durch Eintragen in Salpetersäure (D: 1,5) bei 50° und nachfolgendes Erwärmen auf dem Wasserbad (BRADY, GIBSON, *Soc.* **119**, 102). — Krystalle (aus Alkohol + wenig Eisessig oder Alkohol + Benzol). F: 101° (B., GI.), 99,9—101,1° (GARNER, ABERNETHY, *Pr. roy. Soc.* [A] **99**, 219; *C.* **1921** III, 866). Die Schmelze läßt sich leicht unterkühlen (B., GI.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1012,1 kcal/Mol (GA., A., *Pr. roy. Soc.* [A] **99**, 232). — Färbt sich in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Alkalien, z. B. beim Umkrystallisieren aus Alkohol in Glasgefäßen, leicht violett (B., GI.). Liefert beim Erwärmen mit einer Lösung von Phenol in 80%iger Schwefelsäure 2.4.6-Trinitro-3-methylamino-toluol (B., GI.). [H. RICHTER]

3. ***4-Amino-1-methyl-benzol, 4-Amino-toluol, 4-Methyl-anilin, p-Toluidin*** $C_7H_9N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (H 880; E I 410). *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten beim Erhitzen von Toluol mit Kohlensäurediazid unter Druck auf 150° (CURTIUS, BERTHO, *B.* **59**, 585). Entsteht wahrscheinlich neben Toluol bei der Einw. von Natrium auf 4-Chlor-toluol in flüssigem Ammoniak (KRAUS, WHITE, *Am. Soc.* **45**, 774). Neben p-Toluylsäure beim Leiten von 4-Chlor-toluol, Ammoniak und Kohlenoxyd über auf Bimsstein aufgebrachte erhitzte Metall-Katalysatoren (DIETERLE, ESCHENBACH, *Ar.* **1927**, 195). p-Toluidin entsteht quantitativ bei der Hydrierung von 4-Nitro-toluol bei Gegenwart eines Nickel-Katalysators in Benzol bei 215° unter ca. 35 Atm. Druck (BROWN, ETZEL, HENKE, *J. phys. Chem.* **32**, 635). Bei der Reduktion von 4-Nitro-toluol zu p-Toluidin mit Eisen und Eisessig oder Salzsäure (H 880) läßt sich die Säure ersetzen durch Eisenchlorid oder Natriumchlorid in Wasser bei 100° (LYONS, SMITH, *B.* **60**, 178) oder durch Magnesiumchlorid und Wasser oder Aceton in der Siedehitze (MICEWICZ, *Roczniki Chem.* 8, 53; *C.* **1928** II, 441). p-Toluidin entsteht in sehr geringer Menge neben anderen Produkten beim Kochen von 4-Nitro-toluol mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Kalilauge (BAMBERGER, *B.* **59**, 423). Durch Reduktion von 4-Nitro-toluol mit Hydrazinhydrat im Rohr bei 130° (MÜLLER, *J. pr.* [2] **111**, 281) oder weniger gut in siedender methylalkoholischer Kalilauge bei Gegenwart von palladiniertem Calciumcarbonat (BUSCH, SCHULZ, *B.* **62**, 1463). Beim Leiten von p-Kresol mit überschüssigem Ammoniak im Stickstoffstrom über Aluminiumoxyd bei 420° (BRINER, FERRERO, PAILLARD, *Helv.* **9**, 957). p-Toluidin bildet sich neben Methylanilin beim Leiten von Anilin und Methylalkohol über Kieselsäure bei 350°, als Hauptprodukt beim Leiten über japanische saure Erde bei 350° (INOUE, *Bl. chem. Soc. Japan* **1**, 158; *C.* **1926** II, 2032). Bei der Umlagerung von Methylanilinhydrochlorid in p-Toluidinhydrochlorid (H 880), die bei 220—250° einsetzt, ist die Reaktionstemperatur der

maßgebende Faktor (HOWARD, DERICK, *Am. Soc.* **46**, 169). p-Toluidin entsteht als Hauptprodukt beim Leiten von Methylanilin oder Dimethylanilin über japanische saure Erde bei 350° (I., *Bl. chem. Soc. Japan* **1**, 160; *C.* **1926** II, 2032).

Zur Reinigung über das Dioxalat vgl. BERLINER, MAY, *Am. Soc.* **49**, 1008. Trennung von Methylanilin und Dimethylanilin nach dem Verfahren von HINSBERG, KESSLER (*B.* **38** [1905], 906) über das nicht näher beschriebene N.N-Dibenzolsulfonyl-p-toluidin: HOWARD, DERRICK, *Am. Soc.* **46**, 168. Zur Trennung von o-Toluidin s. die Angaben bei o-Toluidin auf S. 429.

Physikalische Eigenschaften.

Röntgenogramm s. u. Krystallisiert in Blättchen (aus Wasser oder Alkohol), die sich bei monatelangem Aufbewahren am Sonnenlicht nicht verfärben (BERLINER, MAY, *Am. Soc.* **49**, 1008). E: 43,57° (JONES, LEE, *Ind. eng. Chem.* **16** [1924], 949), 43,6° (PUSCHIN, GREBENSCHTSCHIKOW, *Ph. Ch.* **118**, 70), 43,75° (TIMMERMANS, HENNAUT-ROLAND, *J. Chim. phys.* **34**, 711; *C.* **1938** II, 517). F: 43,5° (korr.) (B., M.). Höhere Schmelzpunkte: SUGDEN, *Soc.* **125**, 1176; BAMBERGER, *A.* **441**, 306; EDWARDS, *Soc.* **127**, 746. Erstarrungspunkte unter Drucken zwischen 750 kg/cm² (61,6°) und 2750 kg/cm² (105,9°): PU., GR. Einfluß der Vorbehandlung auf die Geschwindigkeit der Krystallisation der unterkühlten Schmelze: HINSHELWOOD, HARTLEY, *Phil. Mag.* [6] **43**, 79, 94; *C.* **1922** I, 994; SCHAUM, *Z. anorg. Ch.* **120**, 255; **148**, 221. Kp_{760}: 200,35° (B., M., *Am. Soc.* **49**, 1009), 200,5° (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* [B] **49** [1929], 113), 200,55° (TI., H.-R.); $Kp_{757,7}$: 199,9—199,95° (LEE, *J. ind. eng. Chem.* **13** [1921], 1051). Dampfdruck von 40° bis etwas über 200°: B., M., *Am. Soc.* **49**, 1010. Dichte von festem p-Toluidin: 1,10 (SKRAUP, EISEMANN, *A.* **449**, 9). D_4^{45}: 0,96589; D_4^{50}: 0,96155; D_4^{55}: 0,95766; D_4^{60}: 0,95384 (TI., H.-R.); D_4^{57}: 0,954 (KERR, *Phil. Mag.* [7] **3**, 332; *C.* **1927** II, 388). Abkühlung bei der adiabatischen Expansion von flüssigem p-Toluidin bei hohen Drucken: PUSCHIN, GREBENSCHTSCHIKOW, *Soc.* **125**, 2045. Viscosität bei 45°: 0,01945, bei 60°: 0,01425 g/cmsec (TI., H.-R.). Oberflächenspannung bei 45°: 36,06, bei 60°: 34,10, bei 80°: 31,54 dyn/cm (TI., H.-R.); zwischen 51° (34,26 dyn/cm) und 184° (21,70 dyn/cm): SUGDEN, *Soc.* **125**, 1176. Parachor: MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* **1929**, 2128.

n_{α}^{45}: 1,54741; n_{D}^{45}: 1,55344; n_{β}^{45}: 1,56974; $n_{447,14}^{45}$: 1,57985 (TI., H.-R.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Hexan: KLINGSTEDT, *C. r.* **176**, 249; *Acta Acad. Abo.* **3**, Nr. 5, S. 34, 82, Tabelle XIX; *C.* **1925** I, 2286. Ultrarot-Absorptionsspektrum bis 2 μ: ELLIS, *Am. Soc.* **50**, 693. Beugung von Röntgenstrahlen in flüssigem p-Toluidin: KRISHNAMURTI, *Indian J. Phys.* **2**, 362, 496; *C.* **1928** I, 2694; II, 2098; STEWART, *Phys. Rev.* [2] **33**, 893; *C.* **1929** II, 1258; in flüssigem und festem p-Toluidin: HERZOG, JANCKE, *Z. Phys.* **45**, 197; *C.* **1928** I, 639; K., *Indian J. Phys.* **3**, 239; *C.* **1929** I, 840. Tesla-Luminescenzspektrum: MARSH, *Phil. Mag.* [6] **49**, 976; *C.* **1925** II, 890. Fluorescenzspektrum von p-Toluidindampf: NUNAN, M., *Soc.* **125**, 2125. Dielektr.-Konst. bei 58° (λ = 95 m): 4,88 (KERR, *Phil. Mag.* [7] **3**, 332; *C.* **1927** II, 388). Magnetische Suszeptibilität eines nicht näher bestimmten Toluidins: BHATNAGAR, MATHUR, *Phil. Mag.* [7] **6** [1928], 221; BH., LUTHER, *J. indian chem. Soc.* **6** [1929], 305.

Physikalische Eigenschaften von p-Toluidin enthaltenden Gemischen.

100 cm³ Wasser lösen bei 15,0° 0,654 g (EDWARDS, *Soc.* **127**, 746). Schwer löslich in flüssigem Schwefeldioxyd, ziemlich leicht in flüssigem Ammoniak; die Lösungen sind gelb (DE CARLI, *G.* **57**, 352). 100 g Alkohol lösen bei 20—25° ca. 110 g (PUCHER, DEHN, *Am. Soc.* **43**, 1755). Ist mit Glycerin in jedem Verhältnis mischbar (MCEWEN, *Soc.* **123**, 2280; PARVATIKER, MCE., *Soc.* **125**, 1487). Löslichkeit in Kautschuk: BRUNI, *R. A. L.* [5] **30** I, 78. Kritische Lösungstemperatur der Systeme mit Isohexan: +36,0°; mit 3-Methyl-pentan: +32,4° (R. THIRY, Thèse [Bruxelles 1925], zit. bei A. SEIDELL, Solubilities of organic compounds, 3. Aufl., Bd. II [New York 1941], S. 559). Lösungsvermögen für Acetamid zwischen 40° und 70°: MORTIMER, *Am. Soc.* **45**, 635. Kryoskopisches Verhalten in Phenol: RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* **1928**, 1776. Kryoskopische Konstante von geschmolzenem p-Toluidin für verschiedene organische Säuren, Basen und Salze: GOLDSCHMIDT, OVERWIEN, *Ph. Ch.* [A] **143**, 368. Thermische Analyse binärer Systeme, in denen Eutektika auftreten, s. in Tabelle, S. 484; thermische Analyse der binären Systeme mit 3.5-Dinitro-toluol, Phenol, o-, m- und p-Kresol, β-Naphthol, Guajacol, Essigsäure, Benzoesäure und Salicylsäure s. bei den additionellen Verbindungen, S. 488. Thermische Analyse des Systems mit N-Allyl-N'-phenyl-thioharnstoff: SCHISCHOKIN, *Z. anorg. Ch.* **181**, **143**; des ternären Systems mit Chinon und Nitrobenzol: KREMANN, Mitarb., *M.* **43**, 300.

Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform: WALDEN, *Izv. imp. Akad. Petrogr.* [6] **9** [1915], 528; *C.* **1925** I, 1674. — p-Toluidin bildet azeotrope Gemische mit m-Kresol (Kp_{760}: 204,3°; 38 Gew.-% p-Toluidin) und p-Kresol (Kp_{760}: 204,35°; 43 Gew.-% p-Toluidin) (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* [B] **49** [1929], 113, 114). Partialdruck über wäßr. Lösungen: MCBAIN, WYNNE-JONES, POLLARD, *Colloid Symp. Mon.* **6**, 57; *C.* **1929** II, 844. Einfluß auf die Partialdrucke von Alkohol-Wasser-Gemischen bei 20°: WRIGHT, *Soc.* **123**, 2496.

Thermische Analyse binärer Systeme.

Komponente	Schmelzpunkt des Eutektikums	p-Toluidin in		Komponente	Schmelzpunkt des Eutektikums	p-Toluidin in	
	0	Mol-%	Gew.-%		0	Mol-%	Gew.-%
Cyclohexan[1] . . .	—6,2	10	—	Triphenylmethan[3] .	33	—	36
Benzol[1]	—5,2	20,2	—	d-Campher[4] . . .	—2,5	—	—
2.4-Dinitro-toluol[2] .	15	—	50	Zimtsäure[5]	23	—	46
2.6-Dinitro-toluol[2] .	18	—	55	Dimethyloxalat[6]. .	20	—	41,5
3.4-Dinitro-toluol[2] .	11	—	41	3-Amino-phenol[7]) [*]	37	—	87

[1]) LINARD, *Bl. Soc. chim. Belg.* **34**, 378, 396, 397; *C.* **1926** I, 2427. — [2]) KREMANN, HÖNIGSBERG, MAUERMANN, *M.* **44**, 69, 72, 79. — [3]) KR., ODELGA, ZAWODSKY, *M.* **42**, 120. — [4]) JEFREMOW, *Izv. imp. Akad. Petrogr.* [6] **10** [1916], 21—46; *Izv. ross. Akad.* [6] **13**, 768; *C.* **1925** I, 2143; II, 524. — [5]) KR., WEBER, ZECHNER, *M.* **46**, 198, 209. — [6]) KR., Z., DRAŽIL, *M.* **45**, 369, 375. — [7]) KR., HOHL, *M.* **41**, 616, 618.

[*]) Inhomogen schmelzende Additionsverbindung 1:1.

Dichte von Lösungen in Methanol, Aceton, Benzol und Toluol: BURROWS, JAMES, *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **59**, 228; *C.* **1927** II, 894. Abkühlung bei der adiabatischen Expansion eines flüssigen Gemisches mit Phenol bei hohen Drucken: PUSCHIN, GREBENSCHTSCHIKOW, *Soc.* **125**, 2045. Viscosität von Gemischen mit Phenol bei 40°: MACLEOD, *Trans. Faraday Soc.* **20**, 363, 366; *C.* **1925** I, 2526. Oberflächenspannung der wäßr. Lösung zwischen 15,0° und 17,5°: EDWARDS, *Soc.* **127**, 746. Schaumbildung wäßr. Lösung bei 18°: BARTSCH, *Koll. Beih.* **20**, 5, 7; *C.* **1925** I, 2362. Adsorption von p-Toluidin an der Oberfläche von Lösungen in Wasser: MCBAIN, *Nature* **120**, 362; *C.* **1928** I, 18; MCB., DAVIES, *Am. Soc.* **49**, 2237, 2241; MCB., DU BOIS, *Am. Soc.* **51**, 3546. Bewegung auf Wasser und auf der Grenzfläche zwischen Wasser und Toluol oder Xylol: KARCZAG, ROBOZ, *Bio. Z.* **162**, 23, 27. Einfluß einer dünnen Wandschicht von p-Toluidin auf die Ausflußzeit von Wasser aus Capillaren: TRAUBE, WHANG, *Ph. Ch.* **138**, 111. Adhäsion an polierten Aluminiumflächen: MCBAIN, LEE, *J. phys. Chem.* **32**, 1181.

Elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in absolutem und wäßrigem Alkohol bei 25°: HÖLZL, *M.* **47**, 120; von alkoh. p-Toluidin-Lösungen in Gegenwart von Brenzcatechin und Hydrochinon bei 25°: H., *M.* **50**, 298, 306; eines Gemisches mit Ameisensäure in Methanol: G., MELBYE, *Ph. Ch.* [A] **143**, 154; in Gegenwart von aliphatischen und aromatischen Carbonsäuren bei 25°: H., *M.* **47**, 130, 566, 580, 760, 777. Elektrische Leitfähigkeit von Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff, Pikrinsäure, 2-Nitro- und 2-Oxy-benzoesäure und Salzen des Trimethylphenylammoniumhydroxyds in p-Toluidin bei 45°: GOLDSCHMIDT, OVERWIEN, *Ph. Ch.* [A] **143**, 367. Aciditätskonstante k_w/k_b in Wasser bei 18—20°: 7×10^{-6} (bestimmt durch potentiometrische p_H-Messung und katalytische Nitramidzersetzung) (BRÖNSTED, DUUS, *Ph. Ch.* **117**, 302, 308). Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b in Wasser bei ca. 20°: $1,0\times10^{-9}$ (potentiometrisch und colorimetrisch bestimmt) (PRING, *Trans. Faraday Soc.* **19**, 717; *C.* **1924** II, 1776); bei 25° (bestimmt durch potentiometrische p_H-Messung): $4,5\times10^{-10}$ (BOURGEAUD, DONDELINGER, *C. r.* **179**, 1161; *Bl.* [4] **37**, 286; COURTOT, D., *A. ch.* [10] 4, 322), $8,5\times10^{-10}$ (MYRBÄCK, *H.* **158**, 261); bei 55°[1]): $1,83\times10^{-9}$ (berechnet aus der Geschwindigkeit der Rohrzuckerinversion) (ARNALL, *Soc.* **117**, 837). Aciditätskonstante in Aceton-Wasser-Gemischen bei 17° und 23°: PR. Elektrometrische Titration von p-Toluidin in Eisessig mit Schwefelsäure: HALL, CONANT, *Am. Soc.* **49**, 3053. Änderung von Dichte und Viscosität einer 0,1 n-Lösung in Methanol und Alkohol bei der Neutralisation von p-Toluidin mit Salzsäure oder organischen Säuren bei 25°: GOLDSCHMIDT, AARFLOT, *Ph. Ch.* **122**, 373. Potentialdifferenz an der Trennungsfläche zwischen wäßr. Lösung und Luft: FRUMKIN, DONDE, KULWARSKAJA, *Ph. Ch.* **123**, 336. Einfluß auf das Grenzflächenpotential zwischen Quecksilber und 0,1 n-Natriumsulfat-Lösung: TALMUD, *Koll. Z.* **48**, 164; *C.* **1929** II, 975. Elektrische Doppelbrechung von p-Toluidin-Suspensionen in Benzol und Toluol: PROCOPIU, *C. r.* **172**, 1173.

Einfluß auf die Entzündungstemperaturen von Methylcyclohexan, Äther und Alkohol: TANAKA, NAGAI, *Pr. Acad. Tokyo* **2**, 222; *C.* **1927** I, 703. Hemmende Wirkung auf die Autoxydation von Seifen: SMITH, WOOD, *Ind. eng. Chem.* 18 [1926], 692. Einfluß auf die Geschwindigkeit der Zersetzung von Nitramid: BRÖNSTED, DUUS, *Ph. Ch.* **117**, 307; von Aceton-α.α'-dicarbonsäure in Isopropylalkohol bei 60°: WIIG, *J. phys. Chem.* **32**, 967. Geschwindigkeit der Umlagerung von p-Diazoaminotoluol in p-Toluidin-Lösung in Gegenwart verschiedener Salze des p-Toluidins und anderer Basen bei 45°: GOLDSCHMIDT, OVERWIEN, *Ph. Ch.* [A] **143**, 357, 387.

[1]) Umgerechnet für k_w bei 55°: $7,3\times10^{-14}$.

Chemisches Verhalten.

p-Toluidin gibt beim Erwärmen mit Kaliumchlorat und Salzsäure (D: 1,08) Chloranil (DENIS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **35**, 378; *C.* **1927** I, 721). Liefert mit der berechneten Menge Brom in Essigsäure bei 30—40° fast quantitativ 3.5-Dibrom-4-amino-toluol (OLIVIER, *R.* **45**, 304). Zur Geschwindigkeit der Bromierung vgl. FRANCIS, *Am. Soc.* **47**, 2595; FR., HILL, JOHNSTON, *Am. Soc.* **47**, 2220, 2229; FR., *Am. Soc.* **48**, 1635. Beim Einleiten von Stickoxyden in eine wäßr. Lösung von p-Toluidin-hydrochlorid und nachfolgenden Erwärmen auf dem Wasserbad entsteht 2.6-Dinitro-p-kresol (E II **6**, 391) (VARMA, KRISHNAMURTHY, *J. indian chem. Soc.* **3**, 325; *C.* **1927** I, 1433). Zur Geschwindigkeit der Diazotierung in salzsaurer Lösung (E I 411) vgl. BÖESEKEN, BRANDSMA, SCHOUTISSEN, *Versl. Akad. Amsterdam* **28**, 940, 944; *C.* **1920** III, 617; JONES, LEE, *Ind. eng. Chem.* **16** [1924], 949. Wärmetönung bei der Diazotierung in salzsaurer Lösung: SWIETOSLAWSKI, *Roczniki Chem.* **5**, 229; *C.* **1926** II, 2882. Das Nitrat gibt bei der Einw. von 2 Mol Titan(III)-chlorid und 3 Mol Salzsäure in verdünnter wäßriger Lösung p-Toluoldiazoniumchlorid (KNECHT, *Soc.* **125**, 1538). p-Toluidin wird in Eisessig oder Acetanhydrid oder Eisessig + Acetanhydrid durch Kupfer(II)-nitrat bei 35°, durch Eisen(III)-nitrat oder die Nitrate von Mangan, Kobalt und Nickel bei 60—80°, durch Quecksilber(II)-nitrat bei 70° und durch Lithiumnitrat in der Siedehitze in 3-Nitro-4-acetamino-toluol übergeführt; Geschwindigkeit dieser Reaktionen: BACHARACH, *Am. Soc.* **49**, 1524, 1525.

Beim Erhitzen von p-Toluidin mit gepulvertem Schwefel in Gegenwart von Bleiglätte auf ca. 140° (vgl. H 884) erhält man neben Thio-p-toluidin [6.6′-Diamino-3.3′-dimethyl-diphenyl-sulfid] (BOGERT, MANDELBAUM, *Am. Soc.* **45**, 3047; vgl. H **13**, 591) weniger Dithio-p-toluidin [6.6′-Diamino-3.3′-dimethyl-diphenyldisulfid] (Bo., M., *Am. Soc.* **45**, 3050; Bo., SMIDTH, *Am. Soc.* **50**, 431; SHUKLA, *J. indian Inst. Sci.* [A] **10**, 39; *C.* **1927** II, 2748) und sehr geringe Mengen Dehydro-thio-p-toluidin (Syst. Nr. 4345; Formel I) (Bo., SM., *Am. Soc.* **50**, 432). Zur Bildung von Thio-p-toluidin, Dehydro-thio-p-toluidin, Bis-dehydro-thio-p-toluidin (H **27**, 376; E I **27**, 407; Formel II) und höheren Analogen beim Erhitzen von p-Toluidin mit Schwefel auf 180°

I. $CH_3 \cdot$[Benzothiazol-Ring]$\cdot C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (N, S)   II. $CH_3 \cdot$[Benzothiazol-Ring]$-C$[Benzothiazol-Ring]$\cdot C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (N, S)

bis 220° (Primulin-Schmelze; vgl. H 884) vgl. a. Bo., M., *Am. Soc.* **45**, 3048; H. E. FIERZ-DAVID, Künstliche organische Farbstoffe [Berlin 1926], S. 81; SHUKLA, *J. indian Inst. Sci.* [A] **10** [1927], 37; H. E. FIERZ-DAVID, S. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 314; F.-D., *Helv.* **27** [1944], 1; SCHUBERT, *A.* **558** [1947], 20; ZERWECK, RITTER, SCHU., *Ang. Ch.* **60** [1948], 141. p-Toluidin liefert mit überschüssigem Dischwefel-dichlorid in Nitrobenzol oder Eisessig bei 30—40° eine Verbindung der Formel III oder IV [1])

III. $CH_3 \cdot$[Ring mit N, S]$>S \cdot Cl$ IV. $CH_3 \cdot$[Ring mit N, S(Cl)]$>S$

(Syst. Nr. 4401) (CASSELLA & Co., D.R.P. 370854; *C.* **1923** IV, 538; *Frdl.* **14**, 915); bei weitergehender Einw. von Dischwefeldichlorid entsteht ein gelber Schwefelfarbstoff (C. & Co., D.R.P. 360690; *C.* **1923** II, 190; *Frdl.* **14**, 909). Gibt beim Erhitzen mit Schwefel und konz. Salzsäure auf 185—190° neben wenig 6.6′-Diamino-3.3′-dimethyl-diphenyldisulfid große Mengen teeriger Produkte (Bo., SM., *Am. Soc.* **50**, 432). Erhitzen mit chlorsulfonsaurem Natrium auf ca. 150° führt zu 4-Amino-toluol-disulfonsäure-(3.5)-dichlorid (LUSTIG, KATSCHER, *M.* 48, 93). Bei der Umsetzung von p-Toluidin mit Sulfamidsäure (vgl. H 884) entsteht unterhalb 150° das Ammoniumsalz der p-Tolyl-sulfamidsäure, bei 180—190° das Ammoniumsalz der 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) (QUILICO, *G.* **56**, 627).

Zur Einw. von Quecksilber(II)-acetat auf p-Toluidin in verd. Alkohol unter Bildung von 3-Acetoxymercuri-4-amino-toluol (H 885) vgl. a. VECCHIOTTI, *G.* 48 II, 81; 51 II, 208; BELL, *Soc.* **1928**, 2779. p-Toluidin gibt mit Quecksilber(II)-acetat ohne Lösungsmittel oder besser in Methanol + Eisessig eine Verbindung $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 + CH_3 \cdot CO_2H$ (S. 487) (ALBERT, SCHNEIDER, *A.* **465**, 260, 270).

Beim Erwärmen von p-Toluidin mit Tetrachlorkohlenstoff und Kupferpulver auf 60—65° erhält man N.N′-Di-p-tolyl-harnstoff und 6-Amino-3-methyl-benzoesäure-[N.N′-di-p-tolyl-amidin] (SHAH, *J. indian Inst. Sci.* **7**, 216; *C.* **1925** I, 660). Geschwindigkeit der Reaktion von p-Toluidin mit 4-Chlor-1-nitro-benzol, 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und 2-Chlor-1.3.5-trinitro-benzol in Alkohol bei 7° und 81,8°: LINKE, *B.* **56**, 851; mit Benzylchlorid und 4-Nitro-benzyl-chlorid in Alkohol und Methanol bei 35° und 45°: PEACOCK, *Soc.* **125**, 1978; **127**, 2179; mit

[1]) Zur Formulierung vgl. die Anm. auf S. 55.

3-Nitro-benzylchlorid in Methanol bei 35° und 45°: P., *Soc.* **127**, 2179. p-Toluidin reagiert mit Butylalkohol in Gegenwart von Zinkchlorid bei 230—240° unter Bildung von 4-Amino-3-butyl-toluol (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **117**, 133).

Zur Bildung von Methylen-di-p-toluidin (S. 495), Anhydroformaldehyd-p-toluidin (Syst. Nr. 3796) und einer Verbindung vom Schmelzpunkt 225—227° (Syst. Nr. 3796 bei Anhydroformaldehyd-p-toluidin) bei der Kondensation von p-Toluidin mit Formaldehyd in verd. Alkohol (H 887) vgl. INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* **123**, 2750; MILLER, WAGNER, *Am. Soc.* **54** [1932], 3698. Bei der Umsetzung von p-Toluidin mit Formaldehyd in verd. Salzsäure erhält man Methyl-p-toluidin, Dimethyl-p-toluidin (EISNER, WAGNER, *Am. Soc.* **56** [1934], 1938), die Trögersche Base der Formel I (Syst. Nr. 3487; H 901 als Verbindung $C_{17}H_{18}N_2$ beschrieben)

I. II. III.

(LEPETIT, MAFFEI, MAIMERI, *G.* **57**, 870; SPIELMAN, *Am. Soc.* **57** [1935], 583; vgl. a. WA., *Am. Soc.* **57**, 1296), 3-p-Tolyl-6-methyl-3.4-dihydro-chinazolin (Formel II; Syst. Nr. 3475) (LE., MAFF., MAI., *G.* **57**, 869; MAFF., *G.* **58**, 266; EI., WA., *Am. Soc.* **56**, 1941) und eine bei 140° schmelzende Verbindung $C_{24}H_{27}ON_3$ [1]), wahrscheinlich 1-p-Toluidinomethyl-3-p-tolyl-2-oxy-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin (Formel III; Syst. Nr. 3508) (LE., MAFF., MAI.; EI., WA., *Am. Soc.* **56**, 1939, 1943). Nach LEPETIT, MAFFEI, MAIMERI (*G.* **57**, 870, 871) und MAFFEI (*G.* **58**, 266) entsteht bei dieser Reaktion außerdem eine Verbindung vom Schmelzpunkt 97° bis 98° (von den Autoren als Hydroxymethylat des 3-p-Tolyl-6-methyl-3.4-dihydro-chinazolins angesehen), die aber von EISNER, WAGNER nicht erhalten wurde. Gleichgewicht der Reaktion mit Formaldehyd in wäßr. Lösung: EULER, SVANBERG, *Fermentf.* **4**, 48; *C.* **1920** III, 639. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoh. Lösung von p-Toluidin und Formaldehyd entsteht eine Verbindung $C_{17}H_{20}N_2S$ (Krystalle; F: 103°); bei der analogen Reaktion mit Selenwasserstoff erhält man eine Verbindung $C_{17}H_{20}N_2Se$ (F: 114°) (LEVI, *R. A. L.* [6] **9**, 793, 795).

p-Toluidin liefert bei längerem Kochen mit $^1/_2$ Mol Aceton in Gegenwart von Jod 2.2.4.6-Tetramethyl-1.2-dihydro-chinolin (Formel IV) (KNOEVENAGEL, *B.* **54**, 1726; REDDELIEN, THURM, *B.* **65** [1932], 1514; CLIFFE, *Soc.* **1933**, 1327; MURRAY, SHORT, STANSFIELD, *Am. Soc.* **55** [1933], 2805). Gibt mit Acrolein in Äther eine Verbindung $C_{20}H_{24}ON_2$ vom Schmelzpunkt 111°, die bei der trocknen Destillation p-Toluidin zurückliefert (MANN, *Soc.* **121**, 2182). Beim Erhitzen mit Cyclohexanon entstehen geringe Mengen 4-Methyl-2.6-di-Δ^1-cyclohexenyl-anilin (v. BRAUN, *A.* **472**, 34). p-Toluidin liefert beim Aufbewahren mit α-Brom-isocaprophenon in der Wärme ω-p-Toluidino-ω-isobutyl-acetophenon und eine damit isomere Verbindung $C_{19}H_{23}ON$ (E II 7, 258) (WEDEKIND, BRUCH, *A.* **471**, 86, 108). Gibt beim Kochen mit 1 Mol Acetylaceton Acetylaceton-mono-p-tolylimid (ROBERTS, TURNER, *Soc.* **1927**, 1842; vgl. FERRISS, T., *Soc.* **117**, 1145). Reagiert mit 4-Nitro-2-formyl-phenylschwefelbromid (E II 8, 52) in Benzol unter Bildung von 2-p-Tolyl-5-nitro-α.β-benzisothiazoliumbromid (Formel V; Syst. Nr. 4195) (FRIES

IV. V. VI.

A. **454**, 273). Beim Erhitzen von p-Toluidin mit Alizarin und Zinn(II)-chlorid auf 150° entsteht 2-p-Toluidino-14-methyl-cöramidonin (Formel VI; Syst. Nr. 3427) (BASF, D.R.P. 330572; *C.* **1921** II, 559; *Frdl.* **13**, 414). Beim Kochen von p-Toluidin mit ω-Chlor-6-benzoyloxy-3-methyl-acetophenon in Toluol oder Toluol + Xylol bildet sich außer ω-[N-Benzoyl-p-toluidino]-6-oxy-3-methyl-acetophenon (Syst. Nr. 1877; vgl. H **14**, 238) 3-p-Toluidino-6-methyl-flavon (Syst. Nr. 2483) (v. AUWERS, *A.* **364** [1909], 151, 172; v. AU., JORDAN, *J. pr.* [2] **107**, 343, 350).

p-Toluidin liefert mit Harnstoff N.N'-Di-p-tolyl-harnstoff als Hauptprodukt beim Erhitzen auf 160° (DAVIS, UNDERWOOD, *Am. Soc.* **44**, 2601) oder beim Kochen mit Wasser (DA., *Pr. nation. Acad. USA.* **11** [1925]; 69); daneben entstehen größere Mengen p-Tolyl-harnstoff beim Erhitzen

[1]) Von LEPETIT, MAFFEI, MAIMERI (*G.* **57**, 869) als $C_{17}H_{16}ON_2$ angesehen.

in Gegenwart von Phosphorpentoxyd auf 110—115° (ROY, RÂY, *J. indian chem. Soc.* 4, 341; *C.* 1928 I, 489) oder beim Kochen von p-Toluidinhydrochlorid mit Harnstoff in Wasser (WHEELER, BOST, *Am. Soc.* 46, 2814). N.N'-Di-p-tolyl-harnstoff entsteht auch beim Kochen von p-Toluidin mit Semicarbazidhydrochlorid (MAZUREWITSCH, *Bl.* [4] 35, 1185; Ж. 56, 57; *Roczniki Chem.* 4, 295; *C.* 1925 II, 540). p-Toluidin reagiert mit Thiosemicarbazid, Dithiohydrazodicarbonamid und mit 1-Phenyl-dithiohydrazodicarbonamid analog o-Toluidin (S. 432) (MA., *Bl.* [4] 41, 659, 1065; 47 [1930], 1169, 1173; Ж. 59, 27, 579; 62, 1137, 1147, 1152, 1162). Gibt beim Schütteln mit 5 Mol Schwefelkohlenstoff und 40%iger Natronlauge p-Tolyl-dithiocarbamidsäure und geringe Mengen N.N'-Di-p-tolyl-thioharnstoff (SNEDKER, *J. Soc. chem. Ind.* 45, 351 T; *C.* 1927 I, 281); dieser entsteht als Hauptprodukt beim Schütteln von p-Toluidin mit 1 Mol Schwefelkohlenstoff und 25%iger Natronlauge im geschlossenen Gefäß (Silesia, Verein chem. Fabr., D.R.P. 485308; *C.* 1930 I, 739; *Frdl.* 16, 448) oder bei Einw. von überschüssigem Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Schwefeldichlorid (SN., *J. Soc. chem. Ind.* 44, 76 T; *C.* 1925 I, 1707). Beim Erhitzen von p-Toluidin mit Schwefelkohlenstoff und Schwefel unter Druck auf 240° erhält man 2-Mercapto-6-methyl-benzthiazol (SEBRELL, BOORD, *Am. Soc.* 45, 2394, 2395). p-Toluidin reagiert mit Acetessigester und Chloraceton analog Anilin (S. 62) (FISCHER, SMEYKAL, *B.* 56, 2373). Gibt beim Erwärmen mit der äquimolekularen Menge Benzoylacetonitril bei Gegenwart von wenig Salicylaldehyd und Piperidin in Alkohol eine Verbindung $C_{16}H_{16}ON_2$ (E II 10, 469) (KRISHNAMURTI, *Soc.* 1928, 416).

p-Toluidin bildet mit Tetryl bei Raumtemperatur in Benzol oder Alkohol eine Additionsverbindung (S. 491); beim Erwärmen in Benzol oder Chloroform + Petroläther entsteht 2'.4'.6'-Trinitro-4-methyl-diphenylamin (S. 494) (JAMES, JONES, LEWIS, *Soc.* 117, 1276). Über farbige Nebenprodukte bei der Reaktion mit Glucose in Gegenwart von Essigsäure vgl. CAMERON, *Am. Soc.* 48, 2739. Reaktion mit Lactose: MYRBÄCK, *H.* 150, 293.

Biochemisches Verhalten; Verwendung; Analytisches.

p-Toluidin hemmt die Spaltung von Saccharose durch Saccharase (v. EULER, MYRBÄCK, *H.* 125, 299, 302). Insektizide Wirkung: TATTERSFIELD, ROBERTS, *J. agric. Sci.* 10 II, 199; *Ber. Physiol.* 4, 320; *C.* 1921 I, 232. Pharmakologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 829.

Wirkung als Vulkanisationsbeschleuniger in Gegenwart von Zinkoxyd: ENDRES, *Caoutch. Guttap.* 18 [1921], 11092; *C.* 1922 II, 268. Verwendung zum Nachweis von Nitraten und von Platinmetallen: F. J. WELCHER, Organic analytical reagents, Bd. 2 [New York 1947], S. 481.

Mikrochemischer Nachweis: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 107. Bestimmung durch Diazotieren und Rücktitration des überschüssigen Nitrits mit 4-Nitro-anilin unter Verwendung von Kaliumjodid-Stärke als Indikator: JONES, LEE, *Ind. eng. Chem.* 16, 948; *C.* 1924 II, 2604. Bestimmung von p-Toluidin für sich und im Gemisch mit m- bzw. o- und m-Toluidin durch Bromtitration: FRANCIS, HILL, *Am. Soc.* 46, 2504; DAY, TAGGART, *Ind. eng. Chem.* 20 [1928], 547; H. E. FIERZ-DAVID, A. MONSCH in BERL-LUNGE, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., Bd. V [Berlin 1934], S. 1225. Zur Bestimmung neben Methylanilin und Dimethylanilin kann die S. 483 aufgeführte Trennungsmethode von HOWARD, DERRICK (*Am. Soc.* 46, 168) dienen.

Salze und additionelle Verbindungen des p-Toluidins.

Verbindungen mit anorganischen Säuren, N-Metallderivate und Verbindungen mit Metallsalzen und komplexen Säuren.

$C_7H_9N + 4\,HF$. Krystalle (aus verd. Fluorwasserstoffsäure) (BERLINER, HANN, *J. phys. Chem.* 32, 1145). — $C_7H_9N + HCl$ (H 896; E I 411). Kryoskopisches Verhalten in p-Toluidin: GOLDSCHMIDT, OVERWIEN, *Ph. Ch.* [A] 143, 371. Dichte und Viscosität von 0,1 n-Lösungen in Methanol und Alkohol bei 25°: G., AARFLOT, *Ph. Ch.* 122, 373. Elektrolytische Wasserüberführung in verd. Lösungen: REMY, REISENER, *Ph. Ch.* 126, 163. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 18°: R., R., *Ph. Ch.* 124, 43. — $C_7H_9N + HBr$ (H 896). Kryoskopisches Verhalten in p-Toluidin: G., O., *Ph. Ch.* [A] 143, 371. Elektrische Leitfähigkeit in p-Toluidin bei 45°: G., O., *Ph. Ch.* [A] 143, 367. — $C_7H_9N + SO_2$. *B.* Aus den wasserfreien Komponenten bei 0° (KORCZYŃSKI, GLEBOCKA, *G.* 50 I, 380). Gelb. — $C_7H_9N + HNO_3$ (H 897). Kryoskopisches Verhalten in p-Toluidin: G., O., *Ph. Ch.* [A] 143, 371. — $2\,C_7H_9N + Cu(NO_2)_2$. *B.* Aus den Komponenten in Alkohol (KING, *Soc.* 1929, 2597). Grüne Tafeln. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. — $2\,C_7H_9N + BeCl_2$. Gelbliche Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Aceton sowie in der Wärme in Wasser und p-Toluidin, schwer in Benzol, Benzin, Petroläther und Äther (FRICKE, RÖBKE, *Z. anorg. Ch.* 170, 28). — $2\,C_7H_9N + ZnCl_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 267° (DUBSKÝ, RABAS, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* 1, 532; *C.* 1929 II, 3018). Fast unlöslich in Wasser. Zersetzt sich bei ca. 270°. — „p-Toluidinacetat-N-mercuriacetat" $CH_3 \cdot C_6H_4$·

NH·Hg·O·CO·CH_3 + $C_2H_4O_2$. *B.* Bei der Umsetzung von p-Toluidin mit Quecksilber(II)-acetat ohne Lösungsmittel oder besser in Methanol + Eisessig (ALBERT, SCHNEIDER, *A.* 465, 260, 270). F: 155°. Unbeständig. — 2 C_7H_9N + H_2SiF_6. Nadeln (aus Alkohol). Wird am Licht erst gelb, später braun (JACOBSON, PRAY, *Am Soc.* 50, 3057). — 3 C_7H_9N + 3 HI + BiI_3. Gelbe Tafeln (aus konz. Salzsäure) (BARTHOLOMEW, BURROWS, *J. Pr. Soc. N. S. Wales* 60, 210; *C.* 1928 I, 2497). — 3 C_7H_9N + 2 $Bi(NO_3)_3$. *B.* Aus den Komponenten in Eisessig (SPIEGEL, HAYMANN, *B.* 59, 203). — C_7H_9N + H_2MoO_4 + MoO_3. Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Anilin, schwer in anderen organischen Lösungsmitteln (KRAUSE, KRAUSKOPF, *Am. Soc.* 47, 1691). Wird durch Alkalilauge zersetzt.

p-Toluidin-eisencyanide: 3 C_7H_9N + $H_4Fe(CN)_6$ + H_2O. *B.* Aus p-Toluidinhydrochlorid und $Na_4Fe(CN)_6$ in wäßr. Lösung (CUMMING, *Soc.* 123, 2463). Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — 3 C_7H_9N + $H_4Fe(CN)_6$ + 2 C_2H_6O. *B.* Aus p-Toluidin und $H_4Fe(CN)_6$ in kaltem Alkohol (C., *Soc.* 123, 2461). Gelbliche Krystalle. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — 2 C_7H_9N + $H_3Fe(CN)_6$ + 1,5 C_2H_6O. *B.* Aus p-Toluidin und $H_3Fe(CN)_6$ in Alkohol in der Kälte (C., *Soc.* 125, 2542). Grüne Tafeln. Löslich in Wasser.

Chloro-p-toluidino-diäthylendiamin-kobalt(III)-salze $[Co(C_7H_9N)\,en_2Cl]X_2$. *B.* Das Chlorid entsteht bei der Einw. von p-Toluidin auf cis- oder besser trans-$[Coen_2Cl_2]Cl$ in verd. Alkohol (MEISENHEIMER, *A.* 438, 240, 246). — Chlorid $[Co(C_7H_9N)en_2Cl]Cl_2$ + H_2O. Braunrote Blättchen oder violettrote Tafeln (aus verd. Salzsäure). Wird beim Trocknen im Vakuum bei 80° blaurot. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser; fast unlöslich in verd. Salzsäure. — Bromid $[Co(C_7H_9N)en_2Cl]Br_2$ + H_2O. Braunrote und violettrote Blättchen. Schwer löslich in Wasser. Das wasserfreie Salz ist rosafarben. — Jodid $[Co(C_7H_9N)en_2Cl]I_2$. Rotbraune Prismen. Sehr schwer löslich in Wasser. Unbeständig. — Dithionat $[Co(C_7H_9N)en_2Cl]S_2O_6$. Braunrosa Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — Chlorid-nitrat $[Co(C_7H_9N)enCl]Cl(NO_3)$. Violettrote Prismen. In Wasser schwerer löslich als das Chlorid, doch leichter als das Bromid der Reihe.

Salze und additionelle Verbindungen aus p-Toluidin und organischen Verbindungen, die an früheren Stellen dieses Handbuchs abgehandelt sind.

Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol (H 896). Rubinrote Krystalle (aus Toluol). F: 105° (SKRAUP, EISEMANN, *A.* 449, 9). D: 1,43. — Verbindung mit 3.5-Dinitro-toluol C_7H_9N + $C_7H_6O_4N_2$(?). Durch thermische Analyse nachgewiesen. Bildet ein Eutektikum mit p-Toluidin (22°; 61 Gew.-% p-Toluidin) (KREMANN, HÖNIGSBERG, MAUERMANN, *M.* 44, 76). — Verbindung mit 2.4.5-Trinitro-toluol C_7H_9N + $C_7H_5O_6N_3$. Gelbe Nadeln (aus Benzol). Färbt sich bei 147° orange und schmilzt bei 154° zu einer roten Flüssigkeit (RYAN, O'RIORDAN, *Pr. irish Acad.* [B] 34 [1917/19], 188). Löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol und Pyridin. — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-toluol C_7H_9N + $C_7H_5O_6N_3$ (H 896). F: 68—70° (R., O'R., *Pr. irish Acad.* [B] 34, 186). D: 1,41 (SK., EI., *A.* 449, 10).

Salz der Isoamylschwefelsäure C_7H_9N + $C_5H_{12}O_4S$. Krystalle. F: 98,2—98,8° (POPELIER, *Bl. Soc. chim. Belg.* 35, 271; *C.* 1927 I, 268). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in Äther. — p-Toluidin-phenolat C_7H_9N + C_6H_6O (H 898; E I 412). Tritt auch im Schmelzdiagramm des Systems p-Toluidin-Phenol auf; Erstarrungspunkte: 28,6° bzw. 29,4° (PUSCHIN, *Ph. Ch.* 124, 222). Die Form vom Schmelzpunkt 28,6° krystallisiert meist zuerst aus und geht während der Krystallisation in die Form vom Schmelzpunkt 29,4° über. Bildet Eutektika mit Phenol (9°; 25 Mol-% p-Toluidin) und mit p-Toluidin (20,8°; 69 Mol-% p-Toluidin). Zustandsdiagramm der eutektischen Mischung mit Phenol unter Drucken bis zu 3550 kg/cm²: PU., *Ph. Ch.* 124, 223. — Pikrat C_7H_9N + $C_6H_3O_7N_3$ (H 898; E I 412). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin, Phenol und Diphenylamin: WALDEN, *Ph. Ch.* 94, 328, 336, 343; *Izv. Imp. Akad. Petrog.* [6] 9 [1915], 15; *C.* 1925 I, 1557. Dichte und Viscosität einer 0,1 n-Lösung in Methanol und Alkohol bei 25°: GOLDSCHMIDT, AARFLOT, *Ph. Ch.* 122, 373. Hemmende Wirkung auf die Zersetzung von Diazoessigester durch Pikrinsäure in Alkohol: SNETHLAGE, *Ph. Ch.* 85 [1913], 214, 225. — Salz des o-Kresols C_7H_9N + C_7H_8O. Durch thermische Analyse nachgewiesen. F: 38° (PU., SLADOVIĆ, *Soc.* 1928, 2477). Bildet Eutektika mit o-Kresol (14°; 22 Mol-% p-Toluidin) und mit p-Toluidin (25,6°; 72 Mol-% p-Toluidin). — Salz der o-Tolylschwefelsäure. Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 125—127° (Zers.) (BURKHARDT, LAPWORTH, *Soc.* 1926, 688, 689). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Wasser, unlöslich in Benzol. Gibt bei längerem Erhitzen auf 110° oder beim Schmelzen p-Toluidinsulfat und o-Kresol. — Salz des m-Kresols C_7H_9N + C_7H_8O. Durch thermische Analyse nachgewiesen. F: ca. 13° (PU., SL., *Soc.* 1928, 2478). Bildet Eutektika mit m-Kresol (ca. —14°; ca. 22 Mol-% p-Toluidin) und mit p-Toluidin (ca. 12°; ca. 56 Mol-% p-Toluidin). — Salz des p-Kresols C_7H_9N + C_7H_8O. Durch thermische Analyse nachgewiesen. F: 20,5° (PU., SL., *Soc.* 1928, 2477). Bildet Eutektika mit p-Kresol (12,1°; 32 Mol-% p-Toluidin) und mit p-Toluidin (16,4°; 65 Mol-% p-Toluidin). — Salz der p-Tolylschwefelsäure. Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 149—151° (B., L.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton,

schwer in Wasser, unlöslich in Benzol. Gibt bei längerem Erhitzen auf 110° oder beim Schmelzen p-Toluidinsulfat und p-Kresol. — Salz des β-Naphthols $C_7H_9N + C_{10}H_8O$ (H 898; E I 412). F: 81,2° (KREMANN, LUPFER, ZAWODSKY, *M.* **41**, 506). Das Eutektikum mit β-Naphthol (vgl. E I 412) liegt bei 78° und 34 Gew.-% p-Toluidin, das Eutektikum mit p-Toluidin bei 38,5° und 88 Gew.-% p-Toluidin. — Salz des Guajacols $C_7H_9N + C_7H_8O_2$. Durch thermische Analyse nachgewiesen. F: 24,3° (PU., VAIÓ, *M.* **47**, 532). Bildet Eutektika mit Guajacol (14°; 22 Mol-% p-Toluidin) und mit p-Toluidin (20°; 66 Mol-% p-Toluidin). — Verbindung mit Di-anthrachinonyl-(2)-sulfoxyd (E II 8, 396). Blaßbraune Krystalle. Zerfällt bei 150° in die Komponenten (PERKIN, SEWELL, *Soc.* **123**, 3034, 3038).

p-Toluidin-eisencyanide s. S. 488. — p-Toluidin-diacetat $C_7H_9N + 2C_2H_4O_2$. Durch thermische Analyse nachgewiesen. F: 48,0° (O'CONNOR, *Soc.* **125**, 1425). Bildet Eutektika mit Essigsäure (6,1°; 11,1 Mol-% p-Toluidin) und p-Toluidin (27,9°; 69,6 Mol-% p-Toluidin) (O'C.; vgl. a. KR., WEBER, ZECHNER, *M.* **46**, 200, 220). — „p-Toluidinacetat-N-mercuri-acetat" s. S. 487. — Chloracetat $C_7H_9N + C_2H_3O_2Cl$ (H 897). F: 101,8° (WALDEN, *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9** [1915], 534; *C.* **1925** I, 1674). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: W., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] 8 [1914], 1178; *C.* **1925** I, 1557. Ebullioskopisches Verhalten in Dichlormethan: W., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9**, 1499; *C.* **1925** I, 1676; in Chloroform: W., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9**, 528; *C.* **1925** I, 1674; in Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Cyclohexan: W., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9**, 236, 249, 252; *C.* **1925** I, 1558; in Benzol: W., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] 8, 1178; *C.* **1925** I, 1557; *Ph. Ch.* **94**, 341; in Äther: W., *Ph. Ch.* **94**, 345. Elektrische Leitfähigkeit in Dichlormethan: W., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9**, 1499; *C.* **1925** I, 1676; in Chloroform: W., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9**, 789, 1021; *C.* **1925** I, 1675. — Dichloracetat $C_7H_9N + C_2H_2O_2Cl_2$ (H 897). F: 138° (korr.) (DOUGHTY, *Am. Soc.* **47**, 1097), 160° (WHEELER, SMITH, *Am. Soc.* **45**, 1996). Fast unlöslich in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff (D., *Am. Soc.* **47**, 1095). Dichte und Viscosität einer 0,1 n-Lösung in Methanol und Alkohol bei 25°: GOLDSCHMIDT, AARFLOT, *Ph. Ch.* **122**, 373, 375. Elektrische Leitfähigkeit in verd. Alkohol: G., *Ph. Ch.* **99**, 149. — Trichloracetate: $C_7H_9N + C_2HO_2Cl_3$ (H 897). Nadeln (aus Wasser). F: 135° (Zers.) (WHEELER, SMITH, *Am. Soc.* **45**, 1997). — $C_7H_9N + C_2HO_2Cl_3 + H_2O$. Löslichkeit in Wasser bei 15°: 2,7%, bei 57°: 38,4% (FLORENCE, *Bl.* [4] **41**, 1099). — Salz der α.α.β-Trichlor-buttersäure. Dichte und Viscosität einer 0,1 n-Lösung in Methanol und Alkohol bei 25°: G., A., *Ph. Ch.* **122**, 373, 375. Elektrische Leitfähigkeit in wasserhaltigem Alkohol: G., *Ph. Ch.* **99**, 148.

p-Toluidin-benzoat $C_7H_9N + C_7H_6O_2$ (H 898; E I 412). F: ca. 52° (KREMANN, WEBER, ZECHNER, *M.* **46**, 195, 204), 50° (BARTHOLOMEW, WARK, *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **60**, 389; *C.* **1928** I, 2941). Bildet Eutektika mit Benzoesäure (52°; ca. 44 Gew.-% p-Toluidin) (KR., W., Z.), (48°; ca. 46 Mol-% p-Toluidin) (B., W.) und mit p-Toluidin (28°; 75 Gew.-% p-Toluidin) (KR., W., Z.), (23°; 72 Mol-% p-Toluidin) (B., W.). Dichte und Viscosität einer 0,1 n-Lösung in Methanol und Alkohol bei 25°: GOLDSCHMIDT, AARFLOT, *Ph. Ch.* **122**, 373, 375. — 2.4-Dinitro-benzoat. Dichte und Viscosität einer 0,1 n-Lösung in Methanol bei 25°: G., A., *Ph. Ch.* **122**, 375. — 3.5-Dinitro-benzoat. Dichte und Viscosität einer 0,1 n-Lösung in Methanol bei 25°: G., A., *Ph. Ch.* **122**, 375. Elektrische Leitfähigkeit in Methanol bei 25°: G., MATHIESEN, *Ph. Ch.* **119**, 455.

Salz der Diglykolsäure $C_7H_9N + C_4H_6O_5$. Nadeln. F: 170° (SIDO, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **31**, 127; *C.* **1921** III, 33). — p-Toluidin-salicylat $C_7H_9N + C_7H_6O_3$ (E I 412). F: ca. 81° (BARTHOLOMEW, WARK, *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **60**, 389; *C.* **1928** I, 2941), 84,5° (KREMANN, WEBER, ZECHNER, *M.* **46**, 195, 206). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: WALDEN, *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] 8 [1914], 1179; *C.* **1925** I, 1557; *Ph. Ch.* **94**, 341; in Eisessig: W., *Ph. Ch.* **94**, 321. Bildet Eutektika mit Salicylsäure (82°; 36 Gew.-% p-Toluidin) (KR., W., Z.), (70°; 40 Mol-% p-Toluidin) (B., W.) und mit p-Toluidin (31°; 76 Gew.-% p-Toluidin) (KR., W., Z.), (28°; 82 Mol-% p-Toluidin) (B., W.). Ebullioskopisches Verhalten in Dichlormethan: W., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9** [1915], 1499; *C.* **1925** I, 1676; *Ph. Ch.* **94**, 344; in Tetrachlorkohlenstoff und Cyclohexan: W., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9**, 245; *C.* **1925** I, 1557; *Ph. Ch.* **94**, 339, 340; in Benzol: W., *Izv. imp. Acad. Petrog.* [6] 8, 1179; *C.* **1925** I, 1557; *Ph. Ch.* **94**, 341. Dichte und Viscosität einer 0,1 n-Lösung in Methanol und Alkohol bei 25°: GOLDSCHMIDT, AARFLOT, *Ph. Ch.* **122**, 373, 375. Elektrische Leitfähigkeit in Chloroform: W., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9**, 789, 1021; *C.* **1925** I, 1675; in Methanol bei 25°: G., MATHIESEN, *Ph. Ch.* **119**, 455; in wasserhaltigem Alkohol: G., *Ph. Ch.* **99**, 149. — Salz der α-Oxy-propionsäure-α-phosphonsäure (E II 3, 402) $2C_7H_9N + C_3H_7O_6P$. Krystalle (aus Wasser). F: 211° (BERNTON, *B.* **58**, 663).

p-Toluidin-benzolsulfonat $C_7H_9N + C_6H_6O_3S$. Schuppen, F: 201° (FÖLDI, *B.* **55**, 1537); Nadeln, F: 205° (korr.) (KEYWORTH, *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 341 T; *C.* **1925** I, 486). 100 g bei 16° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 7,4 g (K.). — Salz der 3-Nitro-benzol-

sulfonsäure-(1) $C_7H_9N + C_8H_5O_5NS$. Tafeln (aus Wasser). F: 222° (korr.) (K., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 20 T; *C.* **1927** I, 1437). 100 g bei 22° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,83 g; leicht löslich in heißem Alkohol. — p-Toluidin-o-toluolsulfonat $C_7H_9N + C_7H_8O_3S$. Nadeln (aus Wasser). F: 203—204° (VAN DUIN, *R.* **40**, 100). — Salz der 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) $C_7H_9N + C_7H_7O_5NS$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 250° (korr.; Zers.) (K., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 398 T; *C.* **1927** II, 2597). 100 g bei 15° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,80 g; schwer löslich in kaltem Alkohol. — p-Toluidin-p-toluolsulfonat $C_7H_9N + C_7H_8O_3S$. Blättchen oder Würfel (aus Wasser). F: 199—200° (VAN D., *R.* **40**, 101), 196—197° (FÖLDI, *B.* **55**, 1537). — Salz der 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4) $C_7H_9N + C_7H_7O_5NS$. Nadeln (aus Wasser). F: 214—215° (korr.) (K., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 398 T; *C.* **1927** II, 2597). 100 g bei 15° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,66 g; sehr leicht löslich in heißem Alkohol. — Salz der 2.6-Dinitro-toluol-sulfonsäure-(4) $C_7H_9N + C_7H_6O_7N_2S$. Gelbliche Blättchen (aus Wasser). F: 251° (Zers.) (VAN D., *R.* **40**, 101). Schwer löslich in Wasser. — p-Toluidin-α-naphthalinsulfonat $C_7H_9N + C_{10}H_8O_3S$. Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 181° (korr.) (FORSTER, K., *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 300 T; *C.* **1924** II, 2582). 100 g bei 15° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 1,38 g; leicht löslich in Alkohol. — β-Naphthalinsulfonat $C_7H_9N + C_{10}H_8O_3S$. Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 221° (korr.) (Fo., K.). 100 g bei 16° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,47 g. — Salz der Phenanthren-sulfonsäure-(1) $C_7H_9N + C_{14}H_{10}O_3S$. Nadeln. F: 267° (korr.) (FIESER, *Am. Soc.* **51**, 2464). Schwer löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. — Salz der Phenanthren-sulfonsäure-(2) $C_7H_9N + C_{14}H_{10}O_3S$. Nadeln oder Tafeln. F: 291° (korr.) (FIE.). Schwer löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. — Salz der Phenanthren-sulfonsäure-(3) $C_7H_9N + C_{14}H_{10}O_3S$. Nadeln. F: 222° (korr.) (FIE.). Schwer löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. — Salz der Phenanthren-sulfonsäure-(9) $C_7H_9N + C_{14}H_{10}O_3S$. Nadeln. F: 235° (korr.) (FIE.). Schwer löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol.

Salz der Toluol-disulfonsäure-(2.4) $2\,C_7H_9N + C_7H_8O_6S_2 + 2\,H_2O$. Krystalle, F (wasserfrei): 277° (Zers.) (VAN DUIN, *R.* **40**, 102). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Salze der Naphthalin-disulfonsäure-(2.6): $C_7H_9N + C_{10}H_8O_6S_2$. Nadeln (aus angesäuertem Wasser). Schmilzt nicht unterhalb 360° (FORSTER, KEYWORTH, *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 166 T; *C.* **1924** II, 648). 100 g bei 20° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 1,51 g. — $2\,C_7H_9N + C_{10}H_8O_6S_2$. Nadeln. Schmilzt nicht unterhalb 360° (F., K.). 100 g bei 20° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,20 g. — Salz der Naphthalin-disulfonsäure-(2.7) $2\,C_7H_9N + C_{10}H_8O_6S_2$. Nadeln (aus 90%igem Alkohol oder Wasser). F: 299° (korr.) (F., K.). 100 g bei 15° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 1,07 g. Färbt sich an der Luft gelb.

Salz der 2-Oxy-camphan-sulfonsäure-(10) $C_7H_9N + C_{10}H_{18}O_4S$. Krystalle (aus Methanol + Äther). F: 152—153° (Zers.) (LIPP, HOLL, *B.* **62**, 503).

Salz der 6-Chlor-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_7H_9N + C_{10}H_7O_4ClS$. Blättchen (aus Wasser) (KÖNIG, HALLER, *J. pr.* [2] **101**, 49). — Salz der 6-Jod-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_7H_9N + C_{10}H_7O_4IS$. Rosa Blättchen (aus Wasser) (K., H., *J. pr.* [2] **101**, 48). Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Eisessig und kaltem Wasser. — Salz der 6-Azido-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_7H_9N + C_{10}H_7O_4N_3S$. Blättchen (aus Wasser) (K., H.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Eisessig und kaltem Wasser. — Salz der Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) $C_7H_9N + C_{10}H_8O_4S$. Krystalle (aus 0,02 n-Salzsäure). F: 196° (korr.) (FORSTER, WATSON, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 224 T; *C.* **1927** II, 928). 100 g der bei 15° gesättigten Lösung in 1%iger Essigsäure enthalten 0,68 g. — Salz der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(1) $C_7H_9N + C_{10}H_8O_4S$. Gelbliche Nadeln. F: 162° (korr.) (F., KEYWORTH, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 29 T). 100 g bei 18° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,10 g. — Salz der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) $C_7H_9N + C_{10}H_8O_4S$. Cremefarbene Krystalle. F: 248° (korr.) (F., K.). 100 g der bei 21° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 0,50 g. — Salz der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) $C_7H_9N + C_{10}H_8O_4S$. Nadeln. F: 237° (korr.) (F., K.). 100 g bei 30° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,71 g; löslich in heißem Alkohol. — Salz der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) $C_7H_9N + C_{10}H_8O_4S$. Cremefarbene Nadeln. F: 232° (korr.) (F., K.). 100 g bei 19° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 1,14 g; leicht löslich in Alkohol. — Salz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(1.7) $2\,C_7H_9N + C_{10}H_8O_7S_2$. Prismen. F: 219° (korr.) (F., K.). 100 g bei 18° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 3,3 g. — Salz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) $2\,C_7H_9N + C_{10}H_8O_7S_2$. Gelbliche Nadeln. F: 250° (korr.) (F., K.). 100 g bei 15° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,65 g. — Salz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) $2\,C_7H_9N + C_{10}H_8O_7S_2$. Rötliche Prismen. F: 294° (korr.) (F., K.). 100 g bei 14° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 2,84 g. — Salz der 1.8-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) $2\,C_7H_9N + C_{10}H_8O_8S_2$. Bräunlichrote Prismen (aus 0,02 n-Salzsäure). F: 308° (Zers.; korr.) (FORSTER, MOSBY, *J. Soc. chem. Ind.* **47**, 159 T; *C.* **1928** II, 768). Schwer löslich in Alkohol und Wasser. — Salz der 3.4-Dioxy-phenanthren-sulfonsäure-(1) $C_7H_9N + C_{14}H_{10}O_5S$. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 182° (unkorr.) (FIESER, *Am. Soc.* **51**, 948). — Salz der 1.2-Dioxy-phen-

anthren-sulfonsäure-(4) $C_7H_9N + C_{14}H_{10}O_5S$. Blaßgelbe Tafeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 248° (korr.; Zers.) (FIE., *Am. Soc.* **51**, 1904). Färbt sich am Licht dunkel.

p-Toluidin-[d-campher]-β-sulfonat $C_7H_9N + C_{10}H_{16}O_4S$. Nadeln (aus Methanol). F: 161—162° (korr.) (LIPP, HOLL, *B.* **62**, 503). Leicht löslich in Wasser. — Anthrachinon-β-sulfonat $C_7H_9N + C_{14}H_8O_5S$. Nadeln. F: 308° (PERKIN, SEWELL, *J. Soc. chem. Ind.* **42**, 27 T; *C.* **1923** I, 1541). Bei 20° lösen sich 0,4 g in 1000 g Wasser, 0,5 g in 1000 g 5%iger Salzsäure, 0,7 g in 1000 Tln. absol. Alkohol. — Salz der Phenanthrenchinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) $C_7H_9N + C_{14}H_8O_5S$. Rote Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (FIESER, *Am. Soc.* **51**, 1905). Zersetzt sich leicht. — Salz der 1-Methylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(5) $C_7H_9N + C_{15}H_{10}O_5S_2$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 298—304° (REID, MACKALL, MILLER, *Am. Soc.* **43**, 2112). Sehr schwer löslich. — Salz der 1-Äthylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(5) $C_7H_9N + C_{16}H_{12}O_5S_2$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 276—285° (R., M., M.). Sehr schwer löslich. — Salz der 1-Propylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(5) $C_7H_9N + C_{17}H_{14}O_5S_2$. Gelbe Nadeln. (R., M., M.). Sehr schwer löslich. — Salz der 1-Butylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(5) $C_7H_9N + C_{18}H_{16}O_5S_2$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 256—260° (R., M., M.). Sehr schwer löslich. — Salz der 1-Isoamylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(5) $C_7H_9N + C_{19}H_{18}O_5S_2$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 267—277° (R., M., M.). Sehr schwer löslich. — Salz der 1-Methylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(8) $C_7H_9N + C_{15}H_{10}O_5S_2$. Orangefarbene Nadeln. Zersetzt sich bei 260° (R., M., M., *Am. Soc.* **48**, 2115). — Salz der 1-Äthylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(8) $C_7H_9N + C_{16}H_{12}O_5S_2$. Orangefarbene Nadeln. Zersetzt sich bei 255° (R., M., M.). — Salz der 1-Propylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(8) $C_7H_9N + C_{17}H_{14}O_5S_2$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 260° (R., M., M.). — Salz der 1-Butylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(8) $C_7H_9N + C_{18}H_{16}O_5S_2$. Orangefarbene Nadeln. Zersetzt sich bei 255° (R., M., M.).

Salz der inaktiven α-Sulfo-buttersäure $C_7H_9N + C_4H_8O_5S$. Krystallpulver. F: 163° (BACKER, DE BOER, *R.* **43**, 308; *Versl. Akad. Amsterdam* **32**, 76; *C.* **1923** III, 297). — Salz des m-Sulfo-benzoesäuremethylesters $C_7H_9N + C_8H_8O_5S$. Nadeln. F: 174—175° (korr.) (VAN DUIN, *R.* **40**, 729). — Salz der Zimtsäure-sulfonsäure-(2) $C_7H_9N + C_9H_8O_5S + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). F: 225—227° (Zers.) (MOORE, TUCKER, *Am. Soc.* **49**, 264). — Salz der Zimtsäure-sulfonsäure-(3) $C_7H_9N + C_9H_8O_5S$. Krystalle (aus Alkohol). F: 227—230° (M., T., *Am. Soc.* **49**, 261). — Chloro-p-toluidino-diäthylendiamin-kobalt(III)-salze $[Co(C_7H_9N)en_2Cl]X_2$ s. S. 488. — Verbindung mit Tetryl (S. 424) $C_7H_9N + C_7H_5O_8N_5$. Tiefrote Nadeln. F: 54° (JAMES, JONES, LEWIS, *Soc.* **117**, 1276). Wird durch Säuren leicht gespalten. Gibt beim Erwärmen in Benzol oder Chloroform + Petroläther 2′.4′.6′-Trinitro-4-methyl-diphenylamin.

Umwandlungsprodukte des p-Toluidins, deren Konstitution ungewiß ist.

Verbindung $C_{16}H_{18}N_2$ oder $C_{17}H_{18}N_2$ (Troegersche Base) (H 901). Hat die Zusammensetzung $C_{17}H_{18}N_2$ (EISNER, WAGNER, *Am. Soc.* **56** [1934], 1939) und die Konstitution der nebenstehenden Formel (Syst. Nr. 3487) (SPIELMAN, *Am. Soc.* **57** [1935], 583; vgl. WA., *Am. Soc.* **57**, 1296; PRELOG, WIELAND, *Helv.* **27** [1944], 1131). [BEHRLE]

CH_3 · CH_2 N CH_2 N CH_2 · CH_3

Funktionelle Derivate des p-Toluidins.

Kupplungsprodukte aus p-Toluidin und Oxy-Verbindungen.

Methyl-p-toluidin $C_8H_{11}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3$ (H 902; E I 413). *B.* Bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf 4-Nitro-toluol in Äther, neben 4.4′-Dimethyl-azobenzol (HEPWORTH, *Soc.* **117**, 1011). Beim Erwärmen von p-Toluidin mit p-Toluolsulfonsäure-methylester auf dem Wasserbad (FÖLDI, *B.* **55**, 1537). — Zur *Darstellung* kleiner Mengen durch Erhitzen von p-Toluolsulfonsäure-[methyl-p-toluidid] mit Schwefelsäure (D: 1,67) auf 120° vgl. HALBERKANN, *B.* **54**, 1839. — Erstarrt in einem Kohlendioxyd-Äther-Gemisch zu einer steifen Masse (THATE, *R.* **48**, 118). Kp: 208—214° (TH.), 208—209° (HE.), 205—206° (HA.). Kp_6: 76° (LEPETIT, MAFFEI, MAIMERI, *G.* **57**, 870). Absorptionsspektrum im Ultrarot bis 2 μ: ELLIS, *Am. Soc.* **50**, 693, 695. — Das Hydrochlorid gibt mit Kaliumcyanat in Wasser N-Methyl-N-p-tolyl-harnstoff und 1-Methyl-1-p-tolyl-biuret (TH.).

Dimethyl-p-toluidin $C_9H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ (H 902; E I 413). *B.* Neben geringen Mengen p-Toluidin und Benzaldehyd beim Leiten der Dämpfe von Benzyliden-p-toluidin und Methanol über Tonerde bei 400° (MAILHE, *Bl.* [4] **35**, 381). In geringer Menge neben anderen Verbindungen bei der elektrolytischen Reduktion von 4-Dimethylamino-benzaldehyd in verd.

Schwefelsäure an einer Bleikathode (CLEMO, SMITH, *Soc.* **1928**, 2425). — Kp: 209,6—210,6° (LEY, PFEIFFER, *B.* **54**, 377). D_4^{20}: 0,9366; n_α^{20}: 1,5402; n_D^{20}: 1,5460; n_β^{20}: 1,5636; n_γ^{20}: 1,5797 (L., PF.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: L., PF., *B.* **54**, 364. Absorptionsspektrum im Ultrarot bis 2 μ: ELLIS, *Am. Soc.* **50**, 693. Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b in Wasser bei ca. 20°: $3{,}0\times10^{-9}$ (potentiometrisch und colorimetrisch bestimmt) (PRING, *Trans. Faraday Soc.* **19**, 716; *C.* **1924** II, 1776); bei 25°: $4{,}2\times10^{-9}$ (aus Leitfähigkeitsmessungen ermittelt) (LEY, GRAU, *B.* **58**, 1773). Elektrolytische Dissoziation in Aceton-Wasser-Gemischen: PR. — Liefert beim Kochen mit Schwefel neben p-Toluidin, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und 6-Methyl-benzthiazol nicht eine Verbindung der nebenstehenden Formel (vgl. E I 413), sondern 3.6-Dimethyl-benzthiazolthion (E I **27**, 275) (RASSOW, REIM, *J. pr.* [2] **93** [1916], 226; vgl. MILLS, CLARK, AESCHLIMANN, *Soc.* **123**, 2362). Bei der Einw. von Tetranitromethan in kaltem Alkohol bei Gegenwart von Borsäure entsteht eine Additionsverbindung von 3-Nitro-4-dimethylamino-toluol mit Trinitromethan (S. 535); in warmem Alkohol in Gegenwart von Pyridin erhält man dagegen Methyl-p-tolyl-nitrosamin und 3-Nitro-4-dimethylamino-toluol (SCHMIDT, FISCHER, *B.* **53**, 1530, 1538, 1542). Geschwindigkeit der Umsetzung mit Benzylchlorid in Methanol bei 35°: PEACOCK, *J. phys. Chem.* **31**, 535. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_9H_{13}N + C_6H_3O_6N_3$ (H 903). Schwarzviolette Nadeln (LEY, PFEIFFER, *B.* **54**, 377). Absorptionsspektrum in Chloroform: L., PF., *B.* **54**, 369; vgl. L., GRAU, *B.* **58**, 1772. Die Lösung in Chloroform ist rotviolett (L., PF.). Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform: L., G., *B.* **58**, 1771. Zerfallskonstante in Chloroform bei 17,5°: L., G., *B.* **58**, 1765.

Trimethyl-p-tolyl-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ (H 903; E I 413). — Jodid $C_{10}H_{16}N \cdot I$ (H 904). Tafeln (aus verdünnter wäßriger Lösung) oder Nadeln (aus konzentrierter wäßriger Lösung), Prismen (aus Alkohol). F: 222° (CLEMO, SMITH, *Soc.* **1928**, 2425). Leicht löslich in Wasser mit blaßgelber Farbe, löslich in Methanol und Alkohol, schwer löslich in Eisessig und Aceton (CREIGHTON, WAY, *J. Franklin Inst.* **186** [1918], 679, 682, 683, 689, 692). Löslichkeit in anderen organischen Lösungsmitteln und Farbe der Lösungen: CR., W. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser und organischen Lösungsmitteln bei 0°, 18° und 25°: CR., W., *J. Franklin Inst.* **186** [1918], 679—696; **189** [1920], 642; *C.* **1920** III, 43, 338; vgl. ULICH, *Fortsch. Ch. Phys.* 18 [1924/26], 602. — $3\,C_{10}H_{16}N \cdot Cl + 2\,WCl_3$. Gelbgrüne Prismen. 100 cm³ der bei 20° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 0,48 g (COLLENBERG, SANDVED, *Z. anorg. Ch.* **130**, 15). — p-Toluol-sulfonat $C_{10}H_{16}N \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Dimethyl-p-toluidin mit p-Toluol-sulfonsäure-methylester in Benzol (MARVEL, SCOTT, AMSTUTZ, *Am. Soc.* **51**, 3640). Krystalle (aus Alkohol + Essigester). F: 85°.

Äthyl-p-toluidin $C_9H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_2H_5$ (H 904; E I 414). *B.* Durch Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf 4-Nitro-toluol in Äther, neben 4.4′-Dimethyl-azobenzol (HEPWORTH, *Soc.* **117**, 1010). Beim Erhitzen von p-Toluidin mit Aluminiumäthylat im Rohr auf 350° (LAZIER, ADKINS, *Am. Soc.* **46**, 744). Das Äthyl-p-toluidinsalz der p-Toluolsulfonsäure entsteht beim Erhitzen von p-Toluidin mit p-Toluol-sulfonsäure-äthylester auf 175—185° (FINZI, *Ann. Chim. applic.* **15**, 48; *C.* **1925** I, 2491). — Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung: FRANCIS, *Am. Soc.* **47**, 2595; 48, 1634.

Diäthyl-p-toluidin $C_{11}H_{17}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$ (H 904; E I 414). *B.* Bei wiederholtem Überleiten von p-Toluidin und Alkohol über Aluminiumoxyd bei 350—380° (MAILHE, DE GODON, *C. r.* **172**, 1418). Bei 8-stdg. Erhitzen von p-Toluidin-hydrochlorid mit überschüssigem Alkohol in Gegenwart von Kupferpulver und Natriumbromid im eisernen Autoklaven auf 175—180° (HILL, DONLEAVY, *J. ind. eng. Chem.* **13**, 506; *C.* **1922** I, 18; vgl. a. VAN ROMBURGH, *R.* **3** [1884], 409). Neben anderen Verbindungen beim Leiten der Dämpfe von Benzyliden-p-toluidin und Alkohol über Tonerde bei 400° (MAILHE, *Bl.* [4] **35**, 381). — Kp_{770}: 229,5° (v. R.); Kp_{755}: 230° (H., D.). — Gibt bei der Einw. von Tetranitromethan in kaltem Alkohol in Gegenwart von Borsäure eine Additionsverbindung von 3-Nitro-4-diäthylamino-toluol mit Trinitromethan (S. 536) (SCHMIDT, FISCHER, *B.* **53**, 1533).

Butyl-p-toluidin $C_{11}H_{17}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$ (E I 414). *B.* Beim Erhitzen von p-Toluidin mit Aluminiumbutylat im Rohr auf 350° (LAZIER, ADKINS, *Am. Soc.* **46**, 744).

Dibutyl-p-toluidin $C_{15}H_{25}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N([CH_2]_3 \cdot CH_3)_2$ (E I 414). *B.* Als Hauptprodukt bei 8-stdg. Erhitzen von p-Toluidin-hydrochlorid mit überschüssigem Butylalkohol in Gegenwart von Kupfer(II)-chlorid, Calciumchlorid und Natriumbromid im eisernen Autoklaven auf 175° bis 180° (HILL, DONLEAVY, *J. ind. eng. Chem.* **13**, 508; *C.* **1922** I, 19). — Gelbes Öl. Kp_{755}: 283—285°.

Isobutyl-p-toluidin $C_{11}H_{17}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von p-Toluidin mit Aluminiumisobutylat im Rohr auf 350° (LAZIER, ADKINS, *Am. Soc.* **46**, 744). In geringer Menge beim Erwärmen von p-Toluidin mit 0,5 Mol Isobutylbromid auf dem Wasser-

bad (WEDEKIND, BRUCH, *A.* 471, 100). — Öl. Kp_{19}: 135° (W., B.). — Liefert beim Erwärmen mit ω-Brom-acetophenon in Gegenwart von Kaliumcarbonat Isobutyl-p-tolyl-phenacyl-amin (W., B.).

Allyl-p-toluidin $C_{10}H_{13}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ (H 905). *B.* Beim Kochen von p-Toluidin mit Benzolsulfonsäure-allylester in Aceton (FÖLDI, *B.* 55, 1537). — Kp_{12}: 122—125°.

Cyclohexyl-p-toluidin, N-p-Tolyl-cyclohexylamin $C_{13}H_{19}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_{11}$. *B.* Aus Bromcyclohexan und 2 Mol p-Toluidin bei 140—150° (BUSCH, GEBELEIN, *J. pr.* [2] 115, 115). — Fast geruchlose Blättchen von scharfem brennendem Geschmack (aus verd. Alkohol). F: 41—42°. Kp_{30}: 180°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Kohlenwasserstoffen. Mit Wasserdampf flüchtig. — Das Hydrochlorid liefert beim Behandeln mit konz. Salpetersäure bei Raumtemperatur 3.5-Dinitro-4-cyclohexylamino-toluol und wenig x-Trinitro-4-cyclohexylamino-toluol; in der Wärme entsteht ausschließlich x-Trinitro-4-cyclohexylamino-toluol. — $C_{13}H_{19}N + HCl$. Nadeln (aus Wasser). F: 222°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Eisessig, konz. Salzsäure und heißem angesäuertem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser.

Citronellyl-p-toluidin $C_{17}H_{27}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von linksdrehendem Citronellylbromid mit p-Toluidin auf dem Wasserbad (RUPE, RINDERKNECHT, *Helv.* 8, 177). — Kp_{10}: 186°.

3-p-Toluidinomethyl-camphan, Camphanmethyl-p-toluid $C_{18}H_{27}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen vom 3-Brommethyl-camphan mit p-Toluidin auf 150° (RUPE, BRIN, *Helv.* 7, 555). — Nadeln (aus Alkohol + wenig Wasser). F: 61—62°. Kp_{11}: 212—215°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Gibt ein in Äther unlösliches Hydrochlorid.

$$\begin{array}{l} H_2C\text{—}C(CH_3)\text{—}CH_2 \\ \quad | \quad\; C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C\text{—}CH\text{———}CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{array}$$

Phenyl-p-toluidin, 4-Methyl-diphenylamin $C_{13}H_{13}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_5$ (H 905). *B.* Neben anderen Produkten bei der Umsetzung von 4-Nitro-toluol mit überschüssigem Phenylmagnesiumbromid in Äther unter Kühlung (GILMAN, MCCRACKEN, *Am. Soc.* 51, 826). Zur Bildung aus Acet-p-toluidid und Brombenzol über Essigsäure-[phenyl-p-toluidid] als Zwischenprodukt (vgl. H 905) unter verschiedenen Bedingungen vgl. WESTON, ADKINS, *Am. Soc.* 50, 860. In geringer Menge bei der Einw. von Toluol auf Nitrobenzol oder β-Phenyl-hydroxylamin in Gegenwart von Aluminiumchlorid (KLIEGL, HUBER, *B.* 53, 1650, 1651). Durch Reduktion von N-Phenyl-N-p-tolyl-hydroxylamin mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure in Alkohol (WIELAND, KÖGL, *B.* 55, 1803). — Nadeln (aus Leichtbenzin). F: 88—89° (KL., H.). — Gibt bei der Oxydation mit Natriumdichromat in Essigsäure + verd. Schwefelsäure einen dunkel olivgrünen Niederschlag, bei anschließender Reduktion mit Disulfitlösung bei 70° N.N'-Di-p-tolyl-benzidin (WIELAND, WECKER, *B.* 55, 1810). Liefert beim Erhitzen mit N-Phenyl-benzimidchlorid im Wasserbad N.N'-Diphenyl-N-p-tolyl-benzamidin (CHAPMAN, *Soc.* 1929, 2136).

[5-Chlor-2-nitro-phenyl]-p-toluidin, 5'-Chlor-2'-nitro-4-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{11}O_2N_2Cl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3Cl\cdot NO_2$ (H 906). F: 126—127° (JACOBSON, *A.* 427, 163).

[5-Jod-2-nitro-phenyl]-p-toluidin, 5'-Jod-2'-nitro-4-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{11}O_2N_2I = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3I\cdot NO_2$. *B.* Bei mehrtägigem Stehenlassen von 4-Jod-1.2-dinitro-benzol mit überschüssigem p-Toluidin unter zeitweiligem Erwärmen auf 50° (JACOBSON, *A.* 427, 159). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 104°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwerer in Ligroin.

[2.4-Dinitro-phenyl]-p-toluidin, 2'.4'-Dinitro-4-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{11}O_4N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$ (H 906; E I 414). *B.* Aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und p-Toluidin in Gegenwart von Natriumacetat in siedendem Alkohol (vgl. H 906) (BRAND, WILD, *B.* 56, 110). — Die Reduktion zu N^1-p-Tolyl-4-nitro-phenylendiamin-(1.2) (vgl. H 906) wird am besten mit Natriumhydrosulfid in siedendem verdünntem Alkohol ausgeführt (B., W.; vgl. B., *J. pr.* [2] 74 [1906], 471).

[5-Chlor-2.4-dinitro-phenyl]-p-toluidin, 5'-Chlor-2'.4'-dinitro-4-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{10}O_4N_3Cl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_2Cl(NO_2)_2$. *B.* Aus 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol und p-Toluidin in Gegenwart von Natriumacetat (FRIES, *A.* 454, 209). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 154°. — Beim Behandeln mit Zinn in wäßrig-alkoholischer Salzsäure und Kochen des Reaktionsprodukts mit 90%iger Ameisensäure erhält man 1-p-Tolyl-6-chlor-5-formamino-benzimidazol (Syst. Nr. 3715). Gibt beim Behandeln mit Natriumsulfid in siedendem verdünntem Alkohol 4.6.4'.6'-Tetranitro-3.3'-di-p-toluidino-diphenyldisulfid.

[5-Brom-2.4-dinitro-phenyl]-p-toluidin, 5'-Brom-2'.4'-dinitro-4-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{10}O_4N_3Br = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_2Br(NO_2)_2$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von 5-Brom-1.2.4-trinitro-benzol mit überschüssigem p-Toluidin in Alkohol auf dem Wasserbad (GIUA, ANGELETTI, *G.* 52 I, 319). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 164—165°. Löslich in Alkohol,

Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Eisessig, schwer löslich in Petroläther. Löst sich in heißer konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe. Die alkoh. Lösung gibt mit Alkalien eine rote Färbung.

Pikryl-p-toluidin, 2'.4'.6'-Trinitro-4-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{10}O_6N_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_3$ (H 906; E I 414). *B.* Beim Erwärmen der Additionsverbindung aus p-Toluidin und Tetryl (S. 491) mit Benzol oder Chloroform + Petroläther (JAMES, JONES, LEWIS, *Soc.* **117**, 1276). — Orangegelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 163—164° bzw. blutrote Prismen vom Schmelzpunkt 165°.

o.p-Ditolylamin, 2.4'-Dimethyl-diphenylamin $C_{14}H_{15}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von o-Toluidin-Natrium mit 4-Chlor-toluol in Gegenwart von Kupferpulver im Rohr auf 250—300° (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 448949; *Frdl.* **15**, 233). Beim Erhitzen von N-p-Tolyl-benzimino-o-tolyläther auf 280—300° und Kochen des Reaktionsprodukts mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (GIBSON, JOHNSON, *Soc.* **1929**, 2748). — Hellgelbe Flüssigkeit, die in Kältemischung nicht erstarrt. Kp_{19}: 183° (G., J.).

2.6-Dinitro-3.4'-dimethyl-diphenylamin $C_{14}H_{13}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Schütteln von 2.3.4-Trinitro-toluol mit überschüssigem p-Toluidin in Alkohol (RYAN, O'RIORDAN, *Pr. irish Acad.* **34** [B] [1917/19], 187; vgl. GORNALL, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1984). — Rote Krystalle. F: 131° (RY., O'R.). Erweicht bei 147° und schmilzt bei 152° (G., Ro.).

$CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH_3$ [Formel: NO_2; O_2N; CH_3]

4.6-Dinitro-3.4'-dimethyl-diphenylamin $C_{14}H_{13}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Toluidin und 2.4.5-Trinitro-toluol in heißem Alkohol (RYAN, O'RIORDAN, *Pr. irish Acad.* **34** [B] [1917/19], 188). — Orangefarbene Krystalle. Schmilzt bei 154° zu einer roten Flüssigkeit. Leicht löslich in Benzol und Pyridin.

[Formel: $CH_3\cdot$ ⟨⟩ $\cdot NH\cdot$ ⟨⟩ $\cdot NO_2$; NO_2; CH_3]

Di-p-tolylamin, 4.4'-Dimethyl-diphenylamin $C_{14}H_{15}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (H 907; E I 415). *B.* Aus Tetra-p-tolyl-hydrazin beim Behandeln mit verd. Jodwasserstoffsäure in Eisessig oder Aceton (WEITZ, SCHWECHTEN, *B.* **60**, 1214). — Gibt beim Versetzen mit Jod und anschließend mit Silberperchlorat in Äther einen blauen, schnell braungelb werdenden Niederschlag, der Silberjodid enthält; in Eisessig entsteht bei gleicher Behandlung eine blaue, bald in Grün übergehende Färbung, in überchlorsäurehaltigem Eisessig eine ca. 1 Min. beständige enzianblaue Färbung (Bildung eines Radikal-Ions) (WEITZ, SCHWECHTEN, *B.* **60**, 549). — Verbindung mit 2.7-Dinitro-anthrachinon $C_{14}H_{15}N + C_{14}H_6O_6N_2$. Dunkelgrüne, im auffallenden Licht irisierende Blättchen (aus Benzol). F: 212—213° (BÖRNSTEIN, SCHLIEWIENSKY, SZCZESNY-HEYL, *B.* **59**, 2815). Zerfällt beim Umkrystallisieren in die Komponenten.

Methyl-di-p-tolylamin, N.4.4'-Trimethyl-diphenylamin $C_{15}H_{17}N = (CH_3\cdot C_6H_4)_2N\cdot CH_3$ (vgl. H 907). *B.* Beim Erwärmen von Di-p-tolylamin mit Dimethylsulfat im Wasserbad und anschließenden Behandeln mit Alkalilauge (WEITZ, SCHWECHTEN, *B.* **60**, 550). — Tafeln (aus Methanol). F: 34—34,5°. Kp_{11}: 169—170°. Leicht löslich in konz. Salzsäure, schwerer in verd. Salzsäure. — Gibt beim Versetzen mit Jod und anschließend mit Silberperchlorat in Äther oder Eisessig eine intensiv blaue Färbung, die in überchlorsäurehaltigem Eisessig ca. $^1/_2$ Stde. haltbar ist (Bildung eines Radikal-Ions).

Tri-p-tolylamin, 4.4'.4''-Trimethyl-triphenylamin $C_{21}H_{21}N = (CH_3\cdot C_6H_4)_3N$ (H 907; E I 415). Gibt bei der Oxydation mit Jod + Silberperchlorat in Äther, mit Bleidioxyd + Pikrinsäure in Benzol + Äther, mit Blei(IV)-acetat in Eisessig oder Benzol oder mit Eisen(III)-chlorid in Äther Salze des Tri-p-tolylaminiumhydroxyds (s. den folgenden Abschnitt) (WEITZ, SCHWECHTEN, *B.* **59**, 2307; **60**, 545). Das H 907; E I 415 aufgeführte Bromadditionsprodukt $C_{21}H_{21}NBr_3$ des Tri-p-tolylamins ist als Tri-p-tolylaminiumperbromid aufzufassen (W., SCH., *B.* **59**, 2307). Zur Konstitution der H 907 aufgeführten Verbindungen $C_{21}H_{21}N + PCl_5$ und $C_{21}H_{21}N + SbCl_5$ vgl. W., SCH., *B.* **60**, 547, 548.

Tri-p-tolylaminiumhydroxyd $C_{21}H_{22}ON = [(CH_3\cdot C_6H_4)_3N]^+OH^-$. — Perchlorat $C_{21}H_{21}N\cdot ClO_4$. *B.* Aus Tri-p-tolylamin beim Behandeln mit Jod + Silberperchlorat in Äther unter Kühlung durch Kältemischung (WEITZ, SCHWECHTEN, *B.* **59**, 2313; **60**, 545). Violettblaues Krystallpulver (aus Chloroform durch stark gekühlten Äther) oder Nadeln (aus konzentrierter methylalkoholischer Lösung durch schnelles Eindunsten im Vakuum). F: 123°; verpufft bei höherer Temperatur. Schwer löslich in Wasser unter teilweiser Hydrolyse, leichter in Alkoholen und Eisessig, leicht in Chloroform; die Lösungen sind blau. Unzersetzt löslich in Mineralsäuren. Ist im Exsiccator einige Tage haltbar; die Lösungen sind weniger beständig als die feste Substanz. Gibt bei der Einw. von Reduktionsmitteln Tri-p-tolylamin quantitativ zurück. Auch Alkalien erzeugen Tri-p-tolylamin. Wird in Alkohol durch Natriumnitrit unter Gelbfärbung zersetzt. Liefert beim Behandeln mit Dipyridyl-(4.4')-bis-chlorbenzylat in Alkohol fast quantitativ das Perchlorat des Dipyridyl-(4.4')-bis-hydroxybenzylats (Syst. Nr. 3485). — Pikrat $C_{21}H_{21}N\cdot O\cdot$

$C_6H_3O_6N_3$. *B.* Aus Tri-p-tolylamin bei der Einw. von Bleidioxyd + Pikrinsäure in Benzol + Petroläther unter Kühlung durch Kältemischung (WEITZ, SCHWECHTEN, *B.* **59**, 2312). Dunkelblaue metallglänzende Krystalle (aus Chloroform durch stark gekühlten Äther). Zersetzt sich an der Luft unter Grünfärbung; die blauen Lösungen in Chloroform oder Methanol werden allmählich grün und schließlich braungelb. Macht in alkoh. Lösung aus Kaliumjodid Jod unter Bildung von Tri-p-tolylamin frei.

[β-Oxy-äthyl]-p-toluidin, β-p-Toluidino-äthylalkohol $C_9H_{13}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ (H 907). *B.* Beim Erwärmen von p-Toluidin mit Äthylenchlorhydrin auf dem Wasserbad (J. D. RIEDEL, D.R.P. 414259; *C.* **1925** II, 765; *Frdl.* **15**, 229). Beim Erhitzen von p-Tolyl-carbamidsäure-[β-chlor-äthylester] mit überschüssiger wäßriger oder besser alkoholischer Alkalilauge (ADAMS, SEGUR, *Am. Soc.* **45**, 789). — Tafeln (aus Äther + Ligroin). F: 42—43° (A., S.). Kp_{14}: 177—178° (J. D. RIEDEL); Kp_4: 153—155° (A., S.). — Liefert beim Behandeln mit Kaliumcyanat in verd. Alkohol N-[β-Oxy-äthyl]-N-p-tolyl-harnstoff (J. D. RIEDEL). Gibt bei der Einw. von p-Tolylsenföl in Alkohol oder ohne Lösungsmittel bei Raumtemperatur N-[β-Oxy-äthyl]-N.N'-di-p-tolyl-thioharnstoff; bei mehrstündigem Erhitzen mit p-Tolylsenföl auf 110° erhält man 2-p-Tolylimino-3-p-tolyl-thiazolidin (Syst. Nr. 4271), N.N'-Di-p-tolyl-harnstoff und N.N'-Di-p-tolyl-thioharnstoff (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 1983).

[β-Phenoxy-äthyl]-p-toluidin $C_{15}H_{17}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von p-Toluidin mit p-Toluolsulfonsäure-[β-phenoxy-äthylester] in Gegenwart von Natriumcarbonat auf dem Wasserbad (PEACOCK, BHATTACHARYA, RAO, *Soc.* **1929**, 1927). — F: 52°.

[γ-Chlor-β-oxy-propyl]-p-toluidin, β'-Chlor-β-p-toluidino-isopropylalkohol $C_{10}H_{14}ONCl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2Cl$ (H 908). Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 85° (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **44**, 2641), 81° (FOURNEAU, RANEDO, *An. Soc. españ.* **18**, 135; *C.* **1921** III, 781). Schwer löslich in Wasser und Petroläther, löslich in anderen organischen Lösungsmitteln (F., R.). — Gibt beim Erhitzen mit Phenacylbromid in Gegenwart von Kaliumcarbonat auf 110—120°, zuletzt auf 140°, [β.γ-Oxido-propyl]-phenacyl-p-toluidin vom Schmelzpunkt 145° (Syst. Nr. 2640) (WEDEKIND, BRUCH, *A.* **471**, 95). Liefert beim Erwärmen mit Phenylsenföl auf dem Wasserbad 3-p-Tolyl-5-oxy-2-phenylimino-tetrahydro-1.3-thiazin-hydrochlorid (Syst. Nr. 4300) (D., Mitarb.).

[γ-Oxy-propyl]-p-toluidin, γ-p-Toluidino-propylalkohol $C_{10}H_{15}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Trimethylenchlorhydrin mit p-Toluidin auf 130° (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **44**, 2640). Beim Erwärmen von p-Tolyl-carbamidsäure-[γ-chlor-propylester] mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge (PIERCE, ADAMS, *Am. Soc.* **45**, 794). — Öl. Kp_{30}: 200—205°; Kp_{12}: 185—190° (D., Mitarb.); $Kp_{3,5}$: 163,5° (P., A.). D_{20}^{20}: 1,045; n_D^{20}: 1,558 (P., A.). — Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Dunkelfärbung (P., A.). Gibt beim Behandeln mit Phenylsenföl N-[γ-Oxy-propyl]-N'-phenyl-N-p-tolyl-thioharnstoff (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **44**, 2641); reagiert analog mit p-Tolylsenföl (D., Mitarb.).

Kupplungsprodukte aus p-Toluidin und Oxo-Verbindungen.

Methylen-di-p-toluidin, Di-p-toluidino-methan $C_{15}H_{18}N_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_2CH_2$ (H 908). *B.* Die Bildung aus p-Toluidin und Formaldehyd in verd. Alkohol (vgl. H 908) verläuft am besten bei 0° (INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* **123**, 2750). — Blättchen (aus Alkohol oder Ligroin). F: 85° (I., P.). Löslich in Benzol und Ligroin (I., P.). — Bleibt bei längerem Kochen in trocknen organischen Lösungsmitteln unverändert (I., P.). Zur Kondensation mit Formaldehyd (H 908) vgl. die Angaben im Artikel Anhydroformaldehyd-p-toluidin, H **26**, 4. Liefert beim Erhitzen mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin (vgl. H 908) auf 200—220° 2.7-Dimethyl-9.10-dihydroacridin (H **20**, 453) und 2.7-Dimethyl-acridin (H **20**, 475) (ULLMANN, *B.* **36** [1903], 1019).

H 908, Textzeile 4—3 v. u. nach „salzsaurem p-Toluidin" füge ein „auf dem Wasserbad".

Trimeres Methylen-p-toluidin, Anhydroformaldehyd-p-toluidin $C_{24}H_{27}N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N{<}{CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3) \atop CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)}{>}CH_2$ (F: 127,9° [korr.]) s. Syst. Nr. 3796.

Polymeres Methylen-p-toluidin $(C_8H_9N)_x$ s. bei Anhydroformaldehyd-p-toluidin, Syst. Nr. 3796.

Isopropyliden-p-toluidin, Aceton-p-tolylimid $C_{10}H_{13}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N{:}C(CH_3)_2$. Eine von KNOEVENAGEL (*B.* **54**, 1726) als Aceton-p-tolylimid angesehene Verbindung wurde als 2.2.4.6-Tetramethyl-1.2-dihydro-chinolin (Syst. Nr. 3073) erkannt (REDDELIEN, THURM, *B.* **65** [1932], 1514; vgl. CLIFFE, *Soc.* **1933**, 1327; MURRAY, SHORT, STANSFIELD, *Am. Soc.* **55** [1933], 2805).

p-Tolylisocyanid, p-Tolylcarbylamin, p-Toluisonitril $C_8H_7N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NC$ (H 909). *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der thermischen Zersetzung von N-Oxy-N-phenyl-N′-p-tolyl-formamidin (Syst. Nr. 1932), N-Oxy-N-[4-chlor-phenyl]-N′-p-tolyl-formamidin oder N-Oxy-N-[4-brom-phenyl]-N′-p-tolyl-formamidin (INGOLD, *Soc.* **125**, 96, 99, 100; vgl. BURKHARDT, LAPWORTH, ROBINSON, *Soc.* **127**, 2234).

[l-Menthon]-p-tolylimid $C_{17}H_{25}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot CH(CH_3)}{CH(C_3H_7) \cdot CH_2}>CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von l-Menthon mit p-Toluidin in Gegenwart von Anilin-Zinkchlorid auf 160—180° (REDDELIEN, MEYN, *B.* **53**, 349). — Gelbes Öl. Kp_{16}: 178°. — Färbt sich an der Luft rotbraun. Gibt beim Erwärmen mit verd. Salzsäure Menthon und p-Toluidin.

α-p-Toluidino-benzylsulfonsäure $C_{14}H_{15}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot SO_3H$ (vgl. a. H 910). — Guanidinsalz $C_{14}H_{15}O_3NS + CH_5N_3$. *B.* Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine wäßr. Lösung äquimolekularer Mengen p-Toluidin, Benzaldehyd und Guanidincarbonat (EKELEY, SWISHER, *R.* **48**, 1054). Aus dem bei der Umsetzung von Benzyliden-p-toluidin mit $NaHSO_3$ oder von Benzaldehydnatriumdisulfit mit p-Toluidin entstehenden Natriumsalz und Guanidindicarbonat in Wasser (E., Sw., *R.* **48**, 1052). Krystalle; das wasserfreie Salz ist gelb. F: 148°. Wird durch siedende verdünnte Säuren in Benzyliden-p-toluidin, das entsprechende Guanidinsalz und Schwefeldioxyd, durch verd. Alkalilauge in Benzaldehyd, p-Toluidin und Guanidin gespalten.

[α-Brom-benzyl]-p-toluidin $C_{14}H_{14}NBr = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CHBr \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoesäure-[α-brom-benzylester] und p-Toluidin (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* **43**, 658). — Ist nicht näher beschrieben.

Benzyliden-p-toluidin, Benzaldehyd-p-tolylimid $C_{14}H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ (H 910; E I 415). Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel bei 160° Benzyl-p-toluidin (MAILHE, *C. r.* **172**, 281; *Bl.* [4] **29**, 107). Liefert mit flüssigem Ammoniak beim Behandeln bei Raumtemperatur, schneller beim Erhitzen in Gegenwart von Ammoniumchlorid auf 120—150°, 2.4.5-Triphenyl-Δ^2-imidazolin (Amarin; vgl. E I **23**, 87) und p-Toluidin (STRAIN, *Am. Soc.* **50**, 2220). Gibt beim Behandeln mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak je nach den Bedingungen eine Verbindung $C_{35}H_{33}N_3$ (s. u.) oder N-p-Tolyl-N′-benzyl-benzamidin (S. 560) und p-Toluidin (ST., *Am. Soc.* **50**, 2220, 2222). Benzyliden-p-toluidin geht beim Aufbewahren mit Kaliumcyanid in flüssigem Ammoniak bei Raumtemperatur in ms-p-Toluidino-desoxybenzoin-p-tolylimid (Syst. Nr. 1873) über (ST., *Am. Soc.* **50**, 2221; **51**, 269). Beim Leiten der Dämpfe von Benzyliden-p-toluidin und Methanol über Tonerde bei 400° entstehen Dimethyl-p-toluidin und sehr geringe Mengen p-Toluidin und Benzaldehyd; reagiert analog mit Alkohol, aber nicht mit Propylalkohol (MAILHE, *Bl.* [4] **35**, 381). Liefert beim Behandeln mit 2 Mol Kaliumcyanat in kaltem Eisessig polymeren Benzyliden-bis-p-tolyl-harnstoff (S. 512) (LANGE, *Am. Soc.* **48**, 2443). Beim Aufbewahren mit Brenztraubensäure in Alkohol entstehen 1-p-Tolyl-5-oxo-4-p-tolylimino-2-phenyl-pyrrolidin (Syst. Nr. 3221), 1-p-Tolyl-4.5-dioxo-2-phenyl-pyrrolidin und 6-Methyl-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. Nr. 3265) (BODFORSS, *A.* **455**, 60).

Verbindung $C_{35}H_{33}N_3$ (?). *B.* Beim Behandeln von Benzyliden-p-toluidin mit weniger als 1 Mol Kaliumamid in flüssigem Ammoniak (STRAIN, *Am. Soc.* **50**, 2222). — Krystalle (aus Alkohol). F: 136—137°. — Geht bei weiterer Einw. von Kaliumamid in flüssigem Ammoniak in N-p-Tolyl-N′-benzyl-benzamidin (S. 560) über.

[2-Nitro-benzyliden]-p-toluidin, [2-Nitro-benzaldehyd]-p-tolylimid $C_{14}H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (E I 416). Gibt beim Behandeln mit Kaliumcyanid und Essigsäure in Alkohol 2-p-Tolyl-3-cyan-indazol-1-oxyd $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CN)}{N(:O)}>N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Syst. Nr. 3646) (HELLER, SPIELMEYER, *B.* **58**, 836).

[4-Nitro-benzyliden]-p-toluidin, [4-Nitro-benzaldehyd]-p-tolylimid $C_{14}H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (H 910). Gelbe Nadeln (aus Petroläther oder Benzol + Petroläther). F: 124—124,5° (GUASTALLA, *Atti Accad. Torino* **63**, 131; *C.* **1928** II, 984), 123,5° (VAN DER LEE, *R.* **48**, 1142), 123° (korr.) (BOGERT, MEYER, *Am. Soc.* **44**, 1571), 122,5° (LOWY, KING, *Am. Soc.* **43**, 627). Unlöslich in Wasser (L., K.). — Bei der Einw. verschiedener Reduktionsmittel entstanden gelbe amorphe Produkte (KING, LOWY, *Am. Soc.* **46**, 762). Beim Kochen mit Schwefel in Xylol erhält man neben anderen Produkten eine schwefelfreie Substanz (gelbe Krystalle; F: 227—228° [korr.]); beim Erhitzen mit Schwefel auf 200° erfolgt Verkohlung (MEYER, *Chem. N.* **123**, 3; *C.* **1922** III, 1336). [4-Nitro-benzyliden]-p-toluidin wird durch Benzoin in Natriumäthylat-Lösung zu p.p′-Azoxybenzaldehyd-bis-p-tolylimid (Syst. Nr. 2213) reduziert (NISBET, *Soc.* **1927**, 2084).

H 910, Textzeile 1 v. u. hinter „(Syst. Nr. 3092)" schalte ein „und 2.7-Dimethyl-9-[4-amino-phenyl]-acridin".

[2.4.6-Trinitro-benzyliden]-p-toluidin, [2.4.6-Trinitro-benzaldehyd]-p-tolylimid $C_{14}H_{10}O_6N_4$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Beim Erwärmen von 2.4.6-Trinitro-benzaldehyd mit p-Toluidin in Eisessig auf dem Wasserbad (LOWY, BALZ, *Am. Soc.* **43**, 345). — Gelbe, lichtempfindliche Krystalle (aus Alkohol). F: 179,5°.

Benzaldoxim-N-p-tolyläther, N-p-Tolyl-isobenzaldoxim $C_{14}H_{13}ON$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_5$ (H **27**, 24). Vgl. dazu BAMBERGER, *B.* **57**, 2087.

3-Nitro-benzaldoxim-N-p-tolyläther $C_{14}H_{12}O_3N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzaldehyd und p-Tolylhydroxylamin (BAMBERGER, *B.* **57**, 2087). — Hellgelbe Nadeln. F: 133°.

4-Nitro-benzaldoxim-N-p-tolyläther $C_{14}H_{12}O_3N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzaldehyd und p-Tolylhydroxylamin (BAMBERGER, *B.* **57**, 2087). — Hellgelbe Nadeln. F: 147—148°.

2.4-Dinitro-benzaldoxim-N-p-tolyläther $C_{14}H_{11}O_5N_3$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 4-Nitroso-toluol und 2.4-Dinitro-benzylchlorid in alkoh. Kalilauge (BARROW, GRIFFITHS, BLOOM, *Soc.* **121**, 1715). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 167°. Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Benzol und Alkohol, sehr schwer in Äther und Petroläther.

Benzyliden-p-toluidin-hydroxymethylat $C_{15}H_{17}ON$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)(OH):CH \cdot C_6H_5$ (vgl. H 911). Das Jodid verharzt beim Erhitzen unter vermindertem Druck (KNOEVENAGEL, BÄHR, *B.* **55**, 1922).

[α-Phenyl-äthyliden]-p-toluidin, Acetophenon-p-tolylimid $C_{15}H_{15}N$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(CH_3) \cdot C_6H_5$ (E I 416). Liefert bei längerem Erhitzen mit Schwefel auf 220—240° 2.4-Diphenylthiophen; reagiert analog mit Selen (BOGERT, HERRERA, *Am. Soc.* **45**, 241, 242; vgl. BOG., ANDERSEN, *Am. Soc.* 48, 226). Gibt bei kurzem Erwärmen mit Phenylhydrazin in wenig Alkohol auf 60° Acetophenon-phenylhydrazon; beim Verschmelzen mit 1 Mol Phenylhydrazin-Zinkchlorid bildet sich 2-Phenyl-indol (BODFORSS, *B.* **58**, 780).

α-p-Toluidino-4-methyl-benzylsulfonsäure $C_{15}H_{17}O_3NS$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot SO_3H$. — Guanidinsalz $C_{15}H_{17}O_3NS + CH_5N_3$ + aq. *B.* Analog dem Guanidinsalz der α-p-Toluidino-benzylsulfonsäure (S. 496) aus den entsprechenden Derivaten des p-Toluylaldehyds (EKELEY, SWISHER, *R.* 48, 1052, 1054). Krystalle. F: 176°. Wird beim Aufbewahren im Exsiccator wasserfrei.

Zimtaldoxim-N-p-tolyläther $C_{16}H_{15}ON$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(:O):CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Zimtaldehyd und p-Tolylhydroxylamin (BAMBERGER, *B.* **57**, 2087). — Hellgelbe Nadeln. F: 168°.

Inden-aldehyd-(2)-p-tolylimid $C_{17}H_{15}N$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C{<}{}^{CH_2}_{CH}{>}C_6H_4$. *B.* Aus Inden-aldehyd-(2) und p-Toluidin (v. BRAUN, ZOBEL, *B.* **56**, 2142). — F: 122°.

1-Phenyl-pentadien-(1.3)-al-(5)-p-tolylimid $C_{18}H_{17}N$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Phenyl-pentadien-(1.3)-al-(5) und p-Toluidin (VORLÄNDER, DAEHN, *B.* **62**, 542). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 105° (korr.). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine orangerote Färbung.

Benzophenon-p-tolylimid-hydroxymethylat $C_{21}H_{21}ON$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)(OH):C(C_6H_5)_2$. — Jodid $C_{21}H_{20}N \cdot I$. *B.* Beim Erwärmen von Benzophenon-p-tolylimid (E I 417) mit Methyljodid im Rohr auf 100° (KNOEVENAGEL, BÄHR, *B.* **55**, 1921). Krystalle (aus Methanol). F: 198°. Thermische Zersetzung: K., B., *B.* **55**, 1922. Gibt beim Kochen mit Wasser Benzophenon und p-Toluidin. Beim Kochen mit Methanol entsteht Benzophenon-dimethylacetal.

Benzylidenacetophenon-p-tolylimid, Chalkon-p-tolylimid $C_{22}H_{19}N$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Benzylidenacetophenon mit p-Toluidin und Natriumacetat auf 175° (MOYER, DAINS, *Am. Soc.* **50**, 2296). — F: 170°.

Acetylaceton-mono-p-tolylimid $C_{12}H_{15}ON$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von p-Toluidin mit 1,1 Mol Acetylaceton (ROBERTS, TURNER, *Soc.* **1927**, 1842). — Prismen (aus Petroläther). F: 68—69°. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure 2.4.6-Trimethyl-chinolin.

Glutacondialdehyd-bis-p-tolylimid bzw. **1-p-Toluidino-pentadien-(1.3)-al-(5)-p-tolylimid** $C_{19}H_{20}N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bzw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (H 911; E I 418). F: 124—125° (SHIMIDZU, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, Nr. 542, S. 46; *C.* **1927** II, 258). — Hydrochlorid $C_{19}H_{20}N_2 + HCl$. F: 135—136°. — Hydrobromide: α-Form $C_{19}H_{20}N_2 + HBr$. F: 179°. — β-Form $C_{19}H_{20}N_2 + HBr + 2H_2O$. F: 164°. Verliert im Vakuum Wasser und schmilzt dann bei 160°.

1.1.2.5-Tetramethyl-2-[β-p-toluidino-acryloyl]-cyclopentan, p-Toluidin-Derivat des Oxymethylencampholmethylketons $C_{19}H_{27}ON$, Formel I bzw. II. *B.* Aus dem Natriumsalz des Oxymethylen-campholmethylketons (E II 7, 543) und p-Toluidin-hydrochlorid in Wasser (RUPE, PERRET, *Helv.* **9**, 107). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 80° (Zers.).

Phenacyliden-p-toluidin, ω-p-Tolylimino-acetophenon $C_{15}H_{13}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Neben α-p-Toluidino-isocaprophenon beim Erwärmen von ω-p-Toluidino-acetophenon mit Isobutyljodid und Kaliumhydroxyd (WEDEKIND, BRUCH, *A.* **471**, 102). — Orangefarbene Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich zwischen 212° und 218°. Löst sich in organischen Mitteln mit dunkelroter Farbe.

Benzoylaceton-mono-p-tolylimid, β-p-Tolylimino-butyrophenon $C_{17}H_{17}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Benzoylaceton mit p-Toluidin auf 150° (FISCHER, Mitarb., *J. pr.* [2] **100**, 93). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 92—93°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure 2.6-Dimethyl-4-phenylchinolin.

I. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)\langle{}^{CH_2 — CH_2}_{C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_3}$

II. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C(CH_3)\langle{}^{CH_2 — CH_2}_{C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_3}$

α-p-Tolyliminomethyl-α-benzyl-aceton bzw. **α-Benzyl-α-p-toluidinomethylen-aceton** $C_{18}H_{19}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$ bzw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH:C(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung des α-Benzyl-α-oxymethylen-acetons (E II 7, 627) und p-Toluidin-hydrochlorid in Wasser (RUPE, MÜLLER, *Helv.* **4**, 851). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 103°.

Benzil-bis-p-tolylimid $C_{28}H_{24}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5):N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (H 914; E I 418). *B.* Beim Behandeln von ms-p-Toluidino-desoxybenzoin-p-tolylimid (Syst. Nr. 1873) mit Jod in flüssigem Ammoniak oder besser mit Luft in Benzol (STRAIN, *Am. Soc.* **51**, 272).

1.5-Bis-p-tolylimino-pentanon-(3) bzw. **1.5-Di-p-toluidino-pentadien-(1.4)-on-(3), α.α'-Bis-p-toluidinomethylen-aceton** $C_{19}H_{20}ON_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CH_2)_2CO$ bzw. $(CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH:CH)_2CO$. *B.* Aus γ-Pyron und p-Toluidin in 20%iger Essigsäure (BORSCHE, BONACKER, *B.* **54**, 2682). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 167°.

Mono-p-tolylimid des 1-Phenyl-cyclopentantrions-(2.3.5) $C_{18}H_{15}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C_5H_3O_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Phenyl-cyclopentantrion-(2.3.5) und p-Toluidin in Eisessig (WISLICENUS, MELMS, *A.* **436**, 108). — Ziegelrote Krystalle (aus Benzol). F: 195—196°.

Anthrachinon-aldehyd-(2)-p-tolylimid $C_{22}H_{15}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus Anthrachinon-aldehyd-(2) und p-Toluidin durch Zusammenschmelzen oder Erhitzen in Eisessig, Nitrobenzol oder Naphthalin (CASSELLA & Co., D.R.P. 376815; *Frdl.* **14**, 865). — Gelbe Krystalle. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rötlichgelb. — Liefert beim Erhitzen mit Schwefel auf 230—260° einen Farbstoff, der Baumwolle aus brauner Küpe orange färbt.

Kupplungsprodukte aus p-Toluidin und Oxy-oxo-Verbindungen.

3.5-Dibrom-salicylaldehyd-p-tolylimid $C_{14}H_{11}ONBr_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$. *B.* Beim Verschmelzen von 3.5-Dibrom-salicylaldehyd mit p-Toluidin (BREWSTER, *Am. Soc.* **46**, 2465). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 130°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Ligroin.

4.4'-Dinitro-diphenyldisulfid-dialdehyd-(2.2')-bis-p-tolylimid $C_{28}H_{22}O_4N_4S_2 = [CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot S—]_2$. *B.* Aus 4.4'-Dinitro-diphenyldisulfid-dialdehyd-(2.2') (E II 8, 52) und p-Toluidin in siedendem Benzol (FRIES, *A.* **454**, 276). Beim Behandeln von 2-p-Tolyl-5-nitro-α.β-benzisothiazoliumbromid mit verd. Natronlauge unter Zusatz von Ammoniumchlorid oder mit Natriumacetat- oder Sodalösung an der Luft (F., *A.* **454**, 275, 277). — Citronengelbe Nadeln (aus Benzol). F: 202°. Ziemlich leicht löslich in Xylol, schwer in Benzol und Chloroform, unlöslich in Benzin. — Liefert beim Behandeln mit Chlor in Chloroform 2-p-Tolyl-5-nitro-α.β-benzisothiazoliumchlorid.

Salicylaldoxim-N-p-tolyläther, N-p-Tolyl-isosalicylaldoxim $C_{14}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(:O):CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ (H 27, 104). Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 117° (BAMBERGER, *B.* **57**, 2086).

Anisyliden-p-toluidin, Anisaldehyd-p-tolylimid $C_{15}H_{15}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (H 916; E I 419). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 178—180° (WAYNE, COHEN, *Soc.* **127**, 458).

Anisaldoxim-N-p-tolyläther $C_{15}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Anisaldehyd und p-Tolylhydroxylamin (BAMBERGER, *B.* 57, 2087). — Stark lichtbrechende Nadeln. F: 129°.

4-Methoxy-zimtaldehyd-p-tolylimid $C_{17}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-zimtaldehyd und p-Toluidin in Alkohol (VORLÄNDER, GIESELER, *J. pr.* [2] 121, 239). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol); schmilzt bei 126° (korr.); die Schmelze wird bei 138° (korr.) klar. Krystalle (aus Benzol); schmilzt bei 122° (korr.) und wird bei 129° (korr.) klar. Wird durch konz. Schwefelsäure orangerot gefärbt.

4-Methoxy-cinnamylidenacetaldehyd-p-tolylimid $C_{19}H_{19}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (VORLÄNDER, GIESELER, *J. pr.* [2] 121, 244). — Hellgelbe Blättchen (aus Benzol). Schmilzt bei 133° (korr.); die Schmelze wird bei 180° (korr.) klar.

2.3-Dimethoxy-benzaldehyd-p-tolylimid, o-Veratrumaldehyd-p-tolylimid $C_{16}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 93° (PERKIN, ROBINSON, STOYLE, *Soc.* 125, 2355 Anm.).

5-Nitro-2.3-dimethoxy-benzaldehyd-p-tolylimid $C_{16}H_{16}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot NO_2$. *B.* Neben 6-Nitro-2.3-dimethoxy-benzaldehyd-p-tolylimid (s. u.) durch Nitrieren von 2.3-Dimethoxy-benzaldehyd und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit p-Toluidin (PERKIN, ROBINSON, STOYLE, *Soc.* 125, 2357). — Nadeln (aus Alkohol). F: 143°.

5-Nitro-3-methoxy-2-äthoxy-benzaldehyd-p-tolylimid $C_{17}H_{18}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)(O \cdot C_2H_5) \cdot NO_2$. *B.* Neben 6-Nitro-3-methoxy-2-äthoxy-benzaldehyd-p-tolylimid (s. u.) beim Nitrieren von 3-Methoxy-2-äthoxy-benzaldehyd und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit p-Toluidin (RUBENSTEIN, *Soc.* 127, 2268). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 148°.

5-Nitro-2.3-diäthoxy-benzaldehyd-p-tolylimid $C_{18}H_{20}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_2(O \cdot C_2H_5)_2 \cdot NO_2$. *B.* Neben 6-Nitro-2.3-diäthoxy-benzaldehyd-p-tolylimid (s. u.) beim Nitrieren von 2.3-Diäthoxy-benzaldehyd und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit p-Toluidin (RUBENSTEIN, *Soc.* 127, 2269). — Cremefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 105—106°.

6-Nitro-2.3-dimethoxy-benzaldehyd-p-tolylimid $C_{16}H_{16}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot NO_2$. *B.* s. o. bei 5-Nitro-2.3-dimethoxy-benzaldehyd-p-tolylimid. — Tafeln (aus Alkohol). F: 104° (PERKIN, ROBINSON, STOYLE, *Soc.* 125, 2357).

6-Nitro-3-methoxy-2-äthoxy-benzaldehyd-p-tolylimid $C_{17}H_{18}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)(O \cdot C_2H_5) \cdot NO_2$. *B.* s. o. bei 5-Nitro-3-methoxy-2-äthoxy-benzaldehyd-p-tolylimid. — Goldgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 88° (RUBENSTEIN, *Soc.* 127, 2268).

6-Nitro-2.3-diäthoxy-benzaldehyd-p-tolylimid $C_{18}H_{20}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_2(O \cdot C_2H_5)_2 \cdot NO_2$. *B.* s. o. bei 5-Nitro-2.3-diäthoxy-benzaldehyd-p-tolylimid. — F: 100° (RUBENSTEIN, *Soc.* 127, 2269).

5-Chlor-vanillin-p-tolylimid $C_{15}H_{14}O_2NCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_2Cl(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Chlor-vanillin und p-Toluidin in siedendem Alkohol (HANN, JAMIESON, REID, *Am. Soc.* 51, 2587). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 142° (korr.). — Pikrat $C_{15}H_{14}O_2NCl + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 230° (korr.).

5-Brom-vanillin-p-tolylimid $C_{15}H_{14}O_2NBr = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_2Br(OH) \cdot O \cdot CH_3$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 159—160° (RAIFORD, HILMAN, *Am. Soc.* 49, 1572).

5.6-Dibrom-vanillin-p-tolylimid $C_{15}H_{13}O_2NBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6HBr_2(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 5.6-Dibrom-vanillin mit p-Toluidin in Pyridin (RAIFORD, HILMAN, *Am. Soc.* 49, 1576). — Gelbe Blättchen (aus Benzol); F: 149—150°. Dunkelrote Krystalle mit 1 $C_2H_5 \cdot OH$ (aus absol. Alkohol); wird bei ca. 100° unter Gelbfärbung alkoholfrei und schmilzt dann bei 150°.

5-Jod-vanillin-p-tolylimid $C_{15}H_{14}O_2NI = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_2I(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Jod-vanillin und p-Toluidin in siedendem Alkohol (HANN, *J. Washington Acad.* 14, 84; *C.* 1924 I, 2110). — Goldbraune Krystalle; wird bei kräftigem Reiben oder beim Erhitzen, langsam auch beim Aufbewahren, fast farblos. F: 160—161°.

6-Nitro-3.4-dimethoxy-benzaldehyd-p-tolylimid, 6-Nitro-veratrumaldehyd-p-tolylimid $C_{16}H_{16}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 6-Nitro-veratrumaldehyd mit p-Toluidin auf 130—160° (RILLIET, *Helv.* 5, 548). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 133° (PERKIN, ROBINSON, STOYLE, *Soc.* 125, 2355 Anm.), 131° (RI.).

2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-p-tolylimid-(4) bzw. **4-p-Toluidino-naphthochinon-(1.2)** $C_{17}H_{13}O_2N$, Formel I bzw. II auf S. 500 (H 917). *B.* Neben 2-p-Toluidino-naphthochinon-(1.4)-d-tolylimid-(4) (Syst. Nr. 1874) beim Erwärmen von 4-Methoxy-naphthochinon-(1.2) mit p-Toluidin

in Wasser (FIESER, *Am. Soc.* 48, 2931). Bei der Einw. von verd. Salzsäure auf 4-p-Toluidino-naphthochinon-(1.2)-p-tolylimid-(1) (s. u.) (Soc. St. Denis, WAHL, LANTZ, D.R.P. 415319; *C.* 1925 II, 1810; *Frdl.* 15, 315). — F: 250° (Zers.) (F.).

2-Methoxy-naphthochinon-(1.4)-p-tolylimid-(4) $C_{18}H_{15}O_2N$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO\text{——}C\cdot O\cdot CH_3\\ C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH\end{matrix}$ (H 918). *B.* Beim Behandeln von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-p-tolylimid-(4) mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung (FIESER, *Am. Soc.* 48, 2932). — Rote Krystalle. F: 147°. — Liefert beim Behandeln mit p-Toluidin in Eisessig 2-p-Toluidino-naphthochinon-(1.4)-p-tolylimid-(4) (Syst. Nr. 1874).

2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(1)-p-tolylimid-(4) bzw. **4-p-Toluidino-naphthochinon-(1.2)-imid-(1)** $C_{17}H_{14}ON_2$, Formel III bzw. IV (R = H). *B.* Beim Behandeln von 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) mit p-Toluidin in verd. Natriumdicarbonat-Lösung unter Luftzutritt und starkem Rühren (LANTZ, WAHL, *Bl.* [4] 45, 751; vgl. Soc. St. Denis, LANTZ, WAHL, D.R.P. 444518; *Frdl.* 15, 318). — Gelbe bis orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 213—214° (Zers.) (L., W.). Unlöslich in Wasser; löslich in verd. Alkalilauge (Soc. ST. D., L., W.; L., W.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violettroter Farbe (L., W.).

2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(1)-p-tolylimid-(4) bzw. **4-p-Toluidino-naphthochinon-(1.2)-anil-(1)** $C_{23}H_{18}ON_2$, Formel III bzw. IV (R=C_6H_5). *B.* Beim Behandeln von 1-Anilino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) mit p-Toluidin in verd. Sodalösung unter Rühren und Luftzutritt (Soc. St. Denis, LANTZ, WAHL, D.R.P. 445525; *Frdl.* 15, 320). — Rotbraune Krystalle (aus Xylol).

2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4)-p-tolylimid-(1) bzw. **4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-p-tolylimid-(1)** $C_{23}H_{18}ON_2$, Formel V bzw. VI (R = C_6H_5). *B.* Durch Umsetzung von 4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-anil-(1) mit p-Toluidin in Chloroform unter Rühren (Soc. St. Denis, WAHL, LANTZ, D.R.P. 415318; *C.* 1925 II, 1809; *Frdl.* 15, 314). — Krystalle (aus Aceton). Wird durch Schwefelsäure rotviolett gefärbt.

2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-bis-p-tolylimid bzw. **4-p-Toluidino-naphthochinon-(1.2)-p-tolylimid-(1)** $C_{24}H_{20}ON_2$, Formel V bzw. VI (R = $C_6H_4\cdot CH_3$). *B.* Aus Naphthochinon-(1.2)-anil-(1) und p-Toluidin in Aceton unter Rühren (Soc. St. Denis, WAHL, LANTZ, D.R.P. 415318; *C.* 1925 II, 1809; *Frdl.* 15, 314). — Braune Prismen. Die Lösung in Schwefelsäure ist violett.

3-Oxy-phenanthrenchinon-(1.4)-[p-tolylimid]-(1) bzw. **1-p-Toluidino-phenanthrenchinon-(3.4)** $C_{21}H_{15}O_2N$, Formel VII bzw. VIII. *B.* Beim Erwärmen des Ammoniumsalzes der Phenanthrenchinon-(3.4)-sulfonsäure-(1) mit 1 Mol p-Toluidin in Wasser oder Alkohol (FIESER, *Am. Soc.* 51, 948). — Dunkelrote Krystalle (aus Xylol). F: 260° (unkorr.; Zers.). Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig und Toluol. Unlöslich in wäßr. Alkalilaugen, löslich in alkoh. Alkalilaugen mit roter Farbe.

N-[α-Oxy-3.4.5-trimethoxy-benzyl]-p-toluidin, „Trimethyläther-gallusaldehyd-p-toluidin" $C_{17}H_{21}O_4N$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(OH)\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Gallusaldehyd-trimethyläther und p-Toluidin in 14%iger Salzsäure (SONN, MEYER, *B.* 58, 1099). Das Zinndoppelsalz bildet sich bei der Einw. von Zinn(II)-chlorid und Chlorwasserstoff in Äther auf Trimethyläther-gallussäure-p-tolylimidchlorid (S. 520) (S., M., *B.* 58, 1098). — Nadeln (aus Ligroin). F: 100—101°. — Wird durch verd. Salzsäure gelb gefärbt und beim Erwärmen hydrolysiert. — Hydrochlorid. Gelbes Pulver. F: 90—91°. — Zinndoppelsalz. Orangegelb. F: 122—124° (Zers.).

Kupplungsprodukte aus p-Toluidin und Monocarbonsäuren.

Ameisensäure-p-toluidid, Form-p-toluidid, Formyl-p-toluidin $C_8H_9ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CHO$ (H 919; E I 419). *Darst.* Man erwärmt 107 g p-Toluidin mit 45 cm^3 Ameisensäure (D = 1,2) auf 100° und destilliert gleichzeitig das freiwerdende Wasser unter vermindertem Druck ab (FARROW, INGOLD, *Soc.* **125**, 2546, 2548). — F: 52° (F., I.). — Beim Leiten des Dampfes von Formyl-p-toluidin über Aluminiumoxyd bei 400° erhält man p-Toluidin und wenig p-Tolunitril (MAILHE, *C. r.* **176**, 691). Beim Leiten des Dampfes über fein verteiltes Nickel bei 400° entstehen p-Toluidin, N.N'-Di-p-tolyl-harnstoff und Kohlenoxyd (M.).

N-Formyl-[methylen-di-p-toluidin] $C_{16}H_{18}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CHO)\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Formyl-p-toluidin mit Formaldehyd in verd. Natronlauge auf 50—60° (REISSERT, HÄNDELER, *B.* **57**, 993). — Nadeln (aus Methanol). F: 92—93°. Leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwerer in Benzol. Unlöslich in Wasser.

N-p-Tolyl-formiminomethyläther $C_9H_{11}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot O\cdot CH_3$ (H 919). *B.* Bei 2-tägigem Aufbewahren des Silbersalzes des Formyl-p-toluidins mit Methyljodid (vgl. H 919) in absol. Äther (FARROW, INGOLD, *Soc.* **125**, 2548). — Liefert beim Erwärmen mit Phenylhydroxylamin in Alkohol auf 50—60° N-Oxy-N-phenyl-N'-p-tolyl-formamidin (Syst. Nr. 1932).

Essigsäure-p-toluidid, Acet-p-toluidid, Acetyl-p-toluidin $C_9H_{11}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 920; E I 420). *B.* Als Hauptprodukt beim Erhitzen von p-Toluidin-hydrochlorid mit Diacetamid (E II **2**, 180) auf 140—150° (BRUNNER, MATZLER, MÖSSMER, *M.* **48**, 128). — Krystalle (aus Wasser). F: 151—152° (WEDEKIND, BRUCH, *A.* **471**, 107), 152° (NICOLET, *Am. Soc.* **43**, 2083). Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln s. untenstehende Tabelle. Zur Löslichkeit in Wasser vgl. a. ELLINGER, *H.* **111**, 110. Unlöslich in Petroläther (W., BRUCH). Zustandsdiagramme der ternären Systeme mit Alkohol + Wasser, Alkohol + Tetrachlorkohlenstoff und Alkohol + Schwefelkohlenstoff bei verschiedenen Temperaturen: PLEUGER, *Phys. Z.* **26**, 168; *C.* **1925** I, 2206. Kryoskopisches Verhalten in Phenol: RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* **1928**, 1776. Oberflächenspannung einer wäßr. Lösung bei 16°: EDWARDS, *Soc.* **127**, 746. Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b in Wasser bei 55°[1]): $2{,}28\times 10^{-12}$ (aus der Geschwindigkeit der Rohrzuckerinversion bestimmt) (ARNALL, *Soc.* **117**, 837).

Löslichkeit von Acetyl-p-toluidin.

Lösungsmittel	Löslichkeit (g in 100 g Lösung) bei							
	30°	50°	70°	90°	110°	130°	138°	140°
Wasser							97,5	
Äthylalkohol	10,8	20,0	35,0	54,0	72,5	88,5		95,5
Tetrachlorkohlenstoff					33,5	69,5		87,5
Schwefelkohlenstoff				17,5	47,0	75,5		90,0

(PLEUGER, *Phys. Z.* **26**, 168; *C.* **1925** I, 2206.)

Acetyl-p-toluidin liefert bei der Oxydation mit Peressigsäure 4-Nitro-toluol (BIGIAVI, *R. A. L.* [6] **5**, 587). Gibt bei der Hydrierung unter 3 Atm. in Gegenwart von kolloidalem Platin in neutraler wäßrig-alkoholischer Lösung bei 70—80° trans-4-Acetamino-1-methyl-cyclohexan (S. 18), in saurer Lösung cis-4-Acetamino-1-methyl-cyclohexan (S. 18) (SKITA, *B.* **56**, 1018; vgl. *B.* **53**, 1253). Bei der Einw. von Chlor bei Gegenwart von Chlorwasserstoff in 40%iger Essigsäure bei 18° verhalten sich die Geschwindigkeiten der Chlorierung am Stickstoff und im Kern wie 1:7,5 (ORTON, SOPER, WILLIAMS, *Soc.* **1928**, 1000). Geschwindigkeit der Bromierung in Wasser: FRANCIS, *Am. Soc.* **48**, 1632. Liefert bei längerem Erwärmen mit 4 Mol Phosphorpentachlorid in Benzol hauptsächlich Trichloressigsäure-p-tolylimid-chlorid (S. 503) (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 146). Beim Erwärmen mit überschüssiger Chlorsulfonsäure auf 80° entsteht 4-Acetamino-toluol-sulfonsäure-(2)-chlorid (JOHNSON, SMILES, *Soc.* **123**, 2385). Gibt beim Kochen mit Quecksilber(II)-acetat in Eisessig 3-Acetoxymercuri-4-acetamino-toluol (Syst. Nr. 2355) (BELL, *Soc.* **1928**, 2778). Einfluß von Lösungsmitteln und Katalysatoren auf die Reaktion von Acetyl-p-toluidin mit Brombenzol (vgl. H 921): WESTON, ADKINS, *Am. Soc.* **50**, 860. Liefert beim Erhitzen mit p-Toluidin in Gegenwart von viel Phosphortrichlorid auf 110—120° (SEN, RAY, *Soc.* **1926**, 648) oder mit Phosgen in Nitrobenzol auf 120° bis 170° (Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D.R.P. 372842; *C.* **1923** IV, 661; *Frdl.* **14**, 408) N.N'-Di-p-tolyl-acetamidin (S. 502). — Pharmakologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 830.

[1]) Umgerechnet für k_W bei 55°: $7{,}3\times 10^{-14}$.

N-p-Tolyl-acetamidin $C_9H_{12}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot CH_3$ bzw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(NH_2)\cdot CH_3$ (H 921). *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten beim Erhitzen äquimolekularer Mengen p-Toluidin-hydrochlorid und Diacetamid auf 140—150° (BRUNNER, MATZLER, MÖSSMER, *M.* 48, 128, 130). — Pikrat $C_9H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 184°.

N-Phenyl-N'-p-tolyl-acetamidin $C_{15}H_{16}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(CH_3):N\cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Form (H 921). *B.* Durch Erhitzen von Acetanilid und p-Toluidin auf 110—120° in Gegenwart von viel Phosphortrichlorid (SEN, RAY, *Soc.* **1926**, 647) oder durch Erwärmen einer Suspension von Acetanilid und schwefelsaurem p-Toluidin in Benzol in Gegenwart von Phosphoroxychlorid (BECKER, *C.* **1929** I, 3090; *Chem. Abstr.* **22** [1928], 4461). — Nadeln (aus Alkohol). F: 90° (S., R.; B.). — Hydrochlorid. Gelbliche Krystalle von bitterem Geschmack (aus Xylol). F: ca. 194° (Zers.) (B.). Löslich in Wasser, Methanol, Alkohol, Aceton und Chloroform, schwer löslich in heißem Benzol und Ligroin (B.).

N-[3-Nitro-phenyl]-N'-p-tolyl-acetamidin $C_{15}H_{15}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(CH_3):N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ bzw. desmotrope Form. *B.* Durch Erhitzen von Acetyl-p-toluidin mit 3-Nitro-anilin auf 110—120° in Gegenwart von viel Phosphortrichlorid (SEN, RAY, *Soc.* **1926**, 648). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 134°.

Chloressigsäure-p-toluidid, Chloracet-p-toluidid $C_9H_{10}ONCl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$ (H 921). *B.* Aus p-Toluidin und Chloracetylchlorid (vgl. H 921) in Chloroform bei Gegenwart von Chinolin (BARNETT, COOK, *Soc.* **121**, 793). — Kryoskopisches Verhalten in Phenol: RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* **1928**, 1776.

Dichloressigsäure-p-toluidid, Dichloracet-p-toluidid $C_9H_9ONCl_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CHCl_2$ (H 921). *B.* Bei längerem Erhitzen von p-Toluidin mit Dichloressigsäure auf 140° (DOUGHTY, *Am. Soc.* **47**, 1095, 1098). — Nadeln (durch Sublimation). F: 154° (korr.). Leicht löslich in Benzol und Alkohol, löslich in Tetrachlorkohlenstoff, sehr schwer löslich in Wasser. Löst sich unzersetzt in kalter konzentrierter Schwefelsäure. — Liefert beim Erwärmen mit 1 Mol Phosphorpentachlorid in Benzol Dichloressigsäure-p-tolylimid-chlorid (S. 503); mit 2 Mol Phosphorpentachlorid entsteht auf dem Wasserbad bei $^3/_4$-stdg. Erhitzen im wesentlichen Dichloressigsäure-p-tolylimid-chlorid, bei 5-stdg. Erhitzen oder oberhalb 100° Trichloressigsäure-p-tolylimid-chlorid (S. 503) (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 133).

Trichloressigsäure-p-toluidid, Trichloracet-p-toluidid $C_9H_8ONCl_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CCl_3$ (H 922). *B.* Aus Trichloracetylchlorid und p-Toluidin (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 133). — F: 111°. Kp_{13}: 180—182°.

Essigsäure-[methyl-p-toluidid], N-Methyl-[acet-p-toluidid] $C_{10}H_{13}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$ (H 922). *B.* Beim Kochen von Acetyl-p-toluidin mit Natrium in Xylol und Umsetzen des Reaktionsprodukts mit Methyljodid (THATE, *R.* 48, 118). — Liefert beim Erwärmen mit überschüssigem Dischwefeldichlorid auf 70—100° eine Verbindung, der Formel I oder II[1]) (Syst. Nr. 4401) zukommt (CASSELLA & Co., D.R.P. 367345; *C.* **1923** II, 572; *Frdl.* **14**, 914; vgl. D.R.P. 360690; *Frdl.* **14**, 909).

I. $CH_3\cdot$ (N, S·Cl, S) II. $CH_3\cdot$ (N, S, S, Cl)

Acetylderivat des Cyclohexyl-p-toluidins $C_{15}H_{21}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(C_6H_{11})\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Cyclohexyl-p-toluidin-hydrochlorid mit Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (BUSCH, GEBELEIN, *J. pr.* [2] **115**, 117). — Krystalle (aus Ligroin). F: 67°.

N-Phenyl-[acet-p-toluidid], N-Acetyl-4-methyl-diphenylamin $C_{15}H_{15}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$ (H 922). *B.* Bei der Bildung durch Erhitzen von Acetyl-p-toluidin mit Brombenzol und Kaliumcarbonat (vgl. H 922) erhält man die besten Ausbeuten in Gegenwart von Kupferpulver oder anderen Kupferkatalysatoren ohne Lösungsmittel (WESTON, ADKINS, *Am. Soc.* **50**, 860).

N.N-Diphenyl-N'-p-tolyl-acetamidin $C_{21}H_{20}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(CH_3)\cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von p-Toluidin mit Acetyldiphenylamin auf 110—120° in Gegenwart von viel Phosphortrichlorid (SEN, RAY, *Soc.* **1926**, 648). — Nadeln (aus Alkohol). F: 122°.

N.N'-Di-p-tolyl-acetamidin $C_{16}H_{18}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (H 922). *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten beim Erhitzen äquimolekularer Mengen p-Toluidin-hydrochlorid und Diacetamid auf 140—150° (BRUNNER, MATZLER, MÖSSMER, *M.* 48, 129). Aus Acetyl-p-toluidin durch Erhitzen mit p-Toluidin (vgl. H 922) auf 110—120° in Gegenwart von viel Phosphortrichlorid (SEN, RAY, *Soc.* **1926**, 648) oder mit Phosgen in Nitrobenzol auf 120—170° (Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D.R.P. 372842; *C.* **1923** IV, 661; *Frdl.* **14**, 408). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Benzin). F: 122° (Chem. Fabr. WEILER-TER MEER). — Oxalat $2C_{16}H_{18}N_2 + C_2H_2O_4$. Nadeln (BR., MA., MÖ.). — Pikrat $C_{16}H_{18}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 156° (BR., MA., MÖ.).

[1]) Zur Formulierung vgl S. 55 Anm.

Dichloressigsäure-p-tolylimid-chlorid $C_9H_8NCl_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : CCl \cdot CHCl_2$. *B.* Beim Erwärmen von Dichloressigsäure-p-toluidid mit 1 Mol Phosphorpentachlorid in Benzol auf dem Wasserbad (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 133). — Krystalle. F: 52°. Kp_{15}: 145°.

Trichloressigsäure-p-tolylimid-chlorid $C_9H_7NCl_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : CCl \cdot CCl_3$. *B.* Durch längeres Erwärmen von Acet-p-toluidid mit 4 Mol Phosphorpentachlorid in wenig Benzol (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 146). Aus Dichloressigsäure-p-toluidid und 2 Mol Phosphorpentachlorid durch Erhitzen über 100° oder durch 5-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad (v. B., J., M., *A.* **453**, 133). — F: 64—65°; $Kp_{ca.\ 15}$: 155—157° (v. B., J., M., *A.* **453**, 133). — Läßt sich nur schwierig zu Trichloressigsäure-p-toluidid verseifen.

Propionsäure-p-toluidid, Propion-p-toluidid $C_{10}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (H 923). F: 106° (vgl. den abweichenden Schmelzpunkt im Hauptwerk) (SEIB, *B.* **60**, 1394), 123° (DANGYAN, *Chem. Abstr.* **40** [1946], 3410). Kryoskopisches Verhalten in Phenol: RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* **1928**, 1776.

β-Chlor-propionsäure-p-toluidid $C_{10}H_{12}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ (H 923). *B.* Aus β-Chlor-propionylchlorid und p-Toluidin in siedendem Aceton (MAYER, VAN ZÜTPHEN, PHILIPPS, *B.* **60**, 860). — Krystalle (aus Methanol). F: 121°. — Gibt beim Schmelzen mit Aluminiumchlorid 2-Oxo-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin.

Buttersäure-p-toluidid, Butyr-p-toluidid $C_{11}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ (H 923; E I 420). *B.* Durch Erwärmen von Propyl-p-tolyl-keton-oxim (vgl. E II 7, 254) mit konz. Schwefelsäure (NOELTING, *Chim. et Ind.* **6**, 733; *C.* **1922** II, 750). — F: 74,5°.

β-Chlor-buttersäure-p-toluidid $C_{11}H_{14}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$ (H 924). *B.* Aus β-Chlor-butyrylchlorid und p-Toluidin in siedendem Aceton (MAYER, VAN ZÜTPHEN, PHILIPPS, *B.* **60**, 860). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 124°. — Liefert beim Schmelzen mit Aluminiumchlorid 2-Oxo-4.6-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin.

γ-Chlor-buttersäure-p-toluidid $C_{11}H_{14}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ (H 924). *B.* Aus p-Toluidin und γ-Chlor-butyrylchlorid in Äther (LIPP, CASPERS, *B.* **58**, 1013). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 91—92,5° (korr.). — Liefert beim Erhitzen mit der 3-fachen Gewichtsmenge Kaliumhydroxyd bis zum beginnenden Schmelzen N-p-Tolyl-α-pyrrolidon (Syst. Nr. 3179).

Isobuttersäure-p-toluidid, Isobutyr-p-toluidid $C_{11}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$ (H 924). *B.* Durch Erhitzen von Isopropyl-p-tolyl-keton-oxim (E II 7, 254) mit konz. Schwefelsäure (NOELTING, *Chim. et Ind.* **6**, 733; *C.* **1922** II, 750). Aus Isobutyrylchlorid und p-Toluidin in Äther unter Eiskühlung (RUPE, WIRZ, LOTTER, *Helv.* **11**, 970). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 108—109° (R., W., L.), 109° (N.; SEIB, *B.* **60**, 1394).

Thio-n-valeriansäure-p-toluidid $C_{12}H_{17}NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von p-Tolylsenföl mit überschüssigem Butylmagnesiumbromid in Äther (WORRALL, *Am. Soc.* **47**, 2975). — Intensiv bitter schmeckende Nadeln (aus Alkohol). F: 69—70°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und heißem Alkohol; teilweise löslich in kalter 10%iger Natronlauge. — Wird durch längeres Kochen mit Natronlauge verseift. Spaltet beim Erhitzen mit konz. Salzsäure sofort Schwefelwasserstoff ab. Gibt bei mehrtägigem Aufbewahren mit Hydroxylamin in Alkohol eine aus Alkohol in Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 83—84°.

Isovaleriansäure-p-toluidid, Isovaleryl-p-toluidid $C_{12}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (H 924). *B.* Durch Erhitzen von Isobutyl-p-tolyl-keton-oxim (E II 7, 261) mit konz. Schwefelsäure (NOELTING, *Chim. et Ind.* **6**, 733; *C.* **1922** II, 750). — F: 108°.

n-Capronsäure-p-toluidid, n-Capron-p-toluidid $C_{13}H_{19}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$ (H 924; E I 420). F: 75° (SEIB, *B.* **60**, 1398).

Isocapronsäure-p-toluidid, Isocapron-p-toluidid $C_{13}H_{19}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isocapronsäurechlorid und p-Toluidin in Äther unter Kühlung mit Wasser (RUPE, GIESLER, *Helv.* **11**, 664). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 61—62°.

Önanthsäure-p-toluidid, Önanth-p-toluidid $C_{14}H_{21}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ (H 924; E I 420). F: 78,5—79° (SEIB, *B.* **60**, 1398).

Caprylsäure-p-toluidid $C_{15}H_{23}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$ (H 924; E I 420). F: 67—69° (MIRCHANDANI, SIMONSEN, *Soc.* **1927**, 375).

p-Toluidid der höhersiedenden Δ^{α}-Pentensäure (vgl. E II 2, 399) $C_{12}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$. F: 109,5° (SEIB, *B.* **60**, 1396).

Δ^{γ}-Hexensäure-p-toluidid, Δ^{γ}-Dihydrosorbinsäure-p-toluidid $C_{13}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_3$. Tafeln (aus Petroläther). F: 103° (ECCOTT, LINSTEAD, *Soc.* **1929**, 2164).

Δ^{β}-Hexensäure-p-toluidid, Δ^{β}-Dihydrosorbinsäure-p-toluidid $C_{13}H_{17}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_3$. Nadeln (aus Benzol und Petroläther). F: 95° (ECCOTT, LINSTEAD, *Soc.* **1929**, 2162).

β-Methyl-Δ^{α}-pentensäure-p-toluidid, β-Methyl-β-äthyl-acrylsäure-p-toluidid $C_{13}H_{17}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Benzol + Petroläther), Tafeln (aus Äther + Petroläther). F: 66—67° (KON, LINSTEAD, *Soc.* **127**, 623).

β-Methyl-Δ^{β}-pentensäure-p-toluidid $C_{13}H_{17}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_3$. Nadeln (aus Petroläther + wenig Benzol). F: 84° (KON, LINSTEAD, *Soc.* **127**, 623).

β-Äthyl-Δ^{α}-pentensäure-p-toluidid, β.β-Diäthyl-acrylsäure-p-toluidid $C_{14}H_{19}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH:C(C_2H_5)_2$ (vgl. H 926). Die H 926 unter dieser Formel angeführte Verbindung wurde als β-Äthyl-Δ^{β}-pentensäure-p-toluidid (s. u.) erkannt (KON, LINSTEAD, *Soc.* **127**, 618). — Nadeln (aus Benzol oder Petroläther). F: 80,5° (K., L., *Soc.* **127**, 622), 81° (L., *Soc.* **1927**, 357).

β-Äthyl-Δ^{β}-pentensäure-p-toluidid $C_{14}H_{19}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5):CH\cdot CH_3$. Diese Konstitution kommt nach KON, LINSTEAD (*Soc.* **127**, 618) der H 926 als β.β-Diäthyl-acrylsäure-p-toluidid bezeichneten Verbindung zu. — Nadeln (aus Benzol und Petroläther). F: 94° (K., L., *Soc.* **127**, 621).

α.β-Dimethyl-Δ^{α}-pentensäure-p-toluidid, α.β-Dimethyl-β-äthyl-acrylsäure-p-toluidid $C_{14}H_{19}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3):C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$. Nadeln. F: 123° (ABBOTT, KON, SATCHELL, *Soc.* **1928**, 2519).

α.β-Dimethyl-Δ^{β}-pentensäure-p-toluidid $C_{14}H_{19}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 56° (ABBOTT, KON, SATCHELL, *Soc.* **1928**, 2519).

β-Methyl-α-äthyl-Δ^{β}-pentensäure-p-toluidid $C_{15}H_{21}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_3$. Nadeln (aus Methanol). F: 102—104° (KON, NARAYANAN, *Soc.* **1927**, 1545).

β-Methyl-α-äthyl-Δ^{α}-pentensäure-p-toluidid, β-Methyl-α.β-diäthyl-acrylsäure-p-toluidid[1]) $C_{15}H_{21}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C(C_2H_5):C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$. Tafeln (aus Methanol). F: 112° bis 113° (KON, NARAYANAN, *Soc.* **1927**, 1545). Leichter löslich in Methanol als die vorangehende Verbindung.

α.α.β-Trimethyl-Δ^{β}-pentensäure-p-toluidid $C_{15}H_{21}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_3$. Nadeln (aus Petroläther). F: 71° (BARDHAN, *Soc.* **1928**, 2616).

β-Propyl-Δ^{α}-hexensäure-p-toluidid, β.β-Dipropyl-acrylsäure-p-toluidid $C_{16}H_{23}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH:C(CH_2\cdot C_2H_5)_2$. Nadeln (aus verd. Methanol). F: 82,5° (KON, MAY, *Soc.* **1927**, 1552).

[d-Isocampholsäure]-p-toluidid $C_{17}H_{25}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_5H_6(CH_3)_3$ oder $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_5H_5(CH_3)_4$. *B.* Bei der Einw. von p-Toluidin auf d-Isocampholsäure (E II **9**, 19) im Rohr bei 230° oder auf d-Isocampholsäurechlorid in Benzol, zuletzt auf dem Wasserbad (RUPE, BRIELLMANN, *Helv.* **5**, 772). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 133—134°.

γ-Methyl-Δ^{γ}-decensäure-p-toluidid $C_{18}H_{27}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$. Krystalle (aus Petroläther). F: 44—45° (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* **7**, 255). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Isoerucasäure-p-toluidid $C_{29}H_{49}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_{21}H_{41}$. Nadeln. F: 85—86° (MIRCHANDANI, SIMONSEN, *Soc.* **1927**, 375).

Sorbinsäure-p-toluidid $C_{13}H_{15}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CH_3$. *B.* Aus Sorbinsäurechlorid (E II **2**, 453) und p-Toluidin in Äther unter Kühlung (v. AUWERS, HEYNA, *A.* **434**, 148). — Nadeln (aus Benzol). F: 168—169°. Schwer löslich in Wasser, Äther und Petroläther, leichter in Benzol, leicht in Alkohol. — Wird durch siedenden Alkohol teilweise verseift.

α-[Δ^1-Cyclohexenyl]-buttersäure-p-toluidid $C_{17}H_{23}ON =$
$CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot C{<}{CH\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}CH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 115° (KON, NARAYANAN, *Soc.* **1927**, 1540).

α-Cyclohexyliden-buttersäure-p-toluidid $C_{17}H_{23}ON =$
$CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C(C_2H_5):C{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}CH_2$. F: 104° (KON, NARAYANAN, *Soc.* **1927**, 1541).

[1]) Die Säure ist im Original irreführend als β-Methyl-α.β-diäthyl-Δ^{α}-pentensäure bezeichnet.

Camphan-carbonsäure-(2)-p-toluidid $C_{18}H_{25}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_7H_8(CH_3)_3$ (vgl. E I 421). *B.* Aus dem Chlorid der linksdrehenden Camphan-carbonsäure-(2) vom Schmelzpunkt 73° (E II 9, 51) oder aus dem nicht näher beschriebenen Chlorid der linksdrehenden Camphan-carbonsäure-(2) vom Schmelzpunkt 83—84° (E II 9, 51) beim Behandeln mit p-Toluidin in Äther unter Eiskühlung (RUPE, HIRSCHMANN, *Helv.* 11, 1198).

Chaulmoograsäure-p-toluidid $C_{25}H_{39}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{12} \cdot C_5H_7$. *B.* Beim Kochen von Chaulmoograsäure-amid (E II 9, 60) mit p-Toluidin (HERRERA-BATTEKE, *Philippine J. Sci.* 32, 40; *C.* 1927 I, 2726). — Tafeln (aus Alkohol). F: 100°. Löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, unlöslich in Petroläther.

Benzoesäure-p-toluidid, Benz-p-toluidid $C_{14}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 926; E I 421). *B.* In guter Ausbeute beim Erwärmen von Benzoesäureanhydrid mit p-Toluidin in verd. Natronlauge (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* 57, 1005, 1007). — Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b in Wasser bei 55°[1]: $1{,}82 \times 10^{-12}$ (aus der Geschwindigkeit der Rohrzuckerinversion bestimmt) (ARNALL, *Soc.* 117, 837). — Gibt bei der Bromierung in essigsaurer Lösung 3-Brom-4-benzamino-toluol (RESSY, ORTODOCSU, *Bl.* [4] 33, 1297).

Benzoesäure-p-toluidid-oxim $C_{14}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$ bzw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(NH \cdot OH) \cdot C_6H_5$ (H 927). *B.* Beim Behandeln von Benzhydroximsäurechlorid (E II 9, 214) mit 2 Mol p-Toluidin in Äther (RHEINBOLDT, *A.* 451, 165). Beim Kochen von Thiobenz-p-toluidid mit Hydroxylaminhydrochlorid (vgl. H 927) in alkoh. Kalilauge (RH., *A.* 451, 165, Anm. 2). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 161—162° (Zers.); der H 927 angegebene Schmelzpunkt wurde nicht beobachtet. Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine grüne Färbung.

[2-Chlor-benzoesäure]-p-toluidid-oxim $C_{14}H_{13}ON_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_4Cl$ bzw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(NH \cdot OH) \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Behandeln von 2-Chlor-benzhydroximsäure-chlorid (E II 9, 223) mit 2 Mol p-Toluidin in Äther (RHEINBOLDT, *A.* 451, 168). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 169,5—170,5°. Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung.

Benzoylderivat des Cyclohexyl-p-toluidins $C_{20}H_{23}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_6H_{11}) \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 106° (BUSCH, GEBELEIN, *J. pr.* [2] 115, 118).

N.N'-Diphenyl-N-p-tolyl-benzamidin $C_{26}H_{22}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5):N \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von N-Phenyl-benzimidchlorid mit Phenyl-p-toluidin im Wasserbad (CHAPMAN, *Soc.* 1929, 2136). — Gelbe mikroskopische Krystalle. F: 173—174° bei langsamem Erhitzen oder nach längerem Erwärmen auf 100°; schmilzt beim Eintauchen in ein Bad von 140° sofort und zeigt nach dem Abkühlen ebenfalls den Schmelzpunkt 173—174° (CH.). — Wandelt sich beim Erhitzen auf ca. 320—330° bis zu einem bei ca. 69% N.N'-Diphenyl-N-p-tolyl-benzamidin liegenden Gleichgewicht in N.N-Diphenyl-N'-p-tolyl-benzamidin (S. 502) um; das Gleichgewicht wird auch von der letztgenannten Verbindung aus erreicht (CHAPMAN, *Soc.* 1929, 2134, 2137; vgl. CH., PERROTT, *Soc.* 1930, 2463). Geschwindigkeit dieser Umwandlung: CH.; CH., P.

3.4'-Dimethyl-N-benzoyl-diphenylamin $C_{21}H_{19}ON = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2N \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von N-m-Tolyl-benzimino-p-tolyläther (S. 469) auf 280—300° (GIBSON, JOHNSON, *Soc.* 1929, 2748). — Prismen (aus Alkohol). F: 118—119°.

Benzoyl-di-p-tolylamin, 4.4'-Dimethyl-N-benzoyl-diphenylamin $C_{21}H_{19}ON = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2N \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 928). *B.* Beim Erhitzen von N-p-Tolyl-benzimino-p-tolyläther (S. 506) auf 270—300° (CHAPMAN, *Soc.* 127, 1998).

Thiobenzoyl-di-p-tolylamin, 4.4'-Dimethyl-N-thiobenzoyl-diphenylamin $C_{21}H_{19}NS = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2N \cdot CS \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Benzoyl-di-p-tolylamin mit Phosphorpentasulfid auf etwas mehr als 100° (CHAPMAN, *Soc.* 1926, 2298). — Orangefarbene Krystalle (aus Alkohol). F: 189—190°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

N-Formyl-N'-benzoyl-[methylen-di-p-toluidin] $C_{23}H_{22}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CHO) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Benzoylierung von N-Formyl-[methylen-di-p-toluidin] (S. 501) (REISSERT, HÄNDELER, *B.* 57, 994). — Nadeln (aus Alkohol). F: 120—121°.

N.N'-Di-p-tolyl-N-benzoyl-acetamidin $C_{23}H_{22}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(CH_3) \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von N.N'-Di-p-tolyl-acetamidin mit überschüssigem Benzoylchlorid auf 140° (BRUNNER, MATZLER, MÖSSMER, *M.* 48, 130). — Nadeln (aus Petroläther). F: 137°.

N-p-Tolyl-benziminophenyläther $C_{20}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoesäure-p-tolylimid-chlorid und Natriumphenolat in Äther (HANTZSCH, *B.* 26 [1893], 927). — F: 120° (H.). — Das Hydrochlorid liefert beim Erhitzen auf 160—170° in Kohlendioxyd-Atmosphäre N.N'-Di-p-tolyl-benzamidin-hydrochlorid und wenig Benz-p-toluidid (CHAPMAN, *Soc.* 123, 1151, 1154). — Hydrochlorid $C_{20}H_{17}ON + HCl$. Krystalle. F: 132—134° (Zers.) (CH.).

[1]) Umgerechnet für k_w bei 55°: $7{,}3 \times 10^{-14}$.

N-p-Tolyl-benzimino-o-tolyläther $C_{21}H_{19}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{:}C(C_6H_5) \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzoesäure-p-tolylimid-chlorid und o-Kresolnatrium in Alkohol + Äther (GIBSON, JOHNSON, *Soc.* **1929**, 2747). — Prismen (aus Alkohol). F: 54°. — Gibt beim Erhitzen auf 280° bis 300° und Kochen des Reaktionsprodukts mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge 2.4'-Dimethyl-diphenylamin (G., J., *Soc.* **1929**, 2748).

N-p-Tolyl-benzimino-p-tolyläther $C_{21}H_{19}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C(C_6H_5) \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (CHAPMAN, *Soc.* **127**, 1998). — Gelbliche Prismen. F: 65—66°. — Liefert beim Erhitzen auf 270—300° Benzoyl-di-p-tolylamin.

Benzoesäure-p-tolylimid-chlorid, N-p-Tolyl-benzimidchlorid $C_{14}H_{12}NCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{:}CCl \cdot C_6H_5$ (H 928; E I 422). Kp_{10}: 186° (GIBSON, JOHNSON, *Soc.* **1929**, 2747).

N.N-Diphenyl-N'-p-tolyl-benzamidin $C_{26}H_{22}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C(C_6H_5) \cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus N-p-Tolyl-benzimidchlorid und Diphenylamin bei 100° (CHAPMAN, *Soc.* **1929**, 2136). — Gelbliche mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). F: 170—171°. Schwer löslich in heißem Alkohol (CH.). — Umlagerung beim Erhitzen auf 320—330° s. im Artikel N.N'-Diphenyl-N-p-tolyl-benzamidin (S. 505).

N.N'-Di-p-tolyl-benzamidin $C_{21}H_{20}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{:}C(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (H 928). *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von N-p-Tolyl-benziminophenyläther-hydrochlorid (S. 505) in Kohlendioxyd-Atmosphäre auf 160—170° (CHAPMAN, *Soc.* **123**, 1154).

N-p-Tolyl-benzimino-p-tolylthioäther, Isothiobenz-p-toluidid-S-p-tolyläther $C_{21}H_{19}NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{:}C(C_6H_5) \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzoesäure-p-tolylimidchlorid und Thio-p-kresol-Natrium in Alkohol + Äther in Stickstoff-Atmosphäre (CHAPMAN, *Soc.* **1926**, 2298). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 50°. — Liefert beim Erhitzen auf 320° geringe Mengen 6-Methyl-2-phenyl-benzthiazol. Gibt bei der Hydrolyse mit 50%iger Schwefelsäure p-Toluidin und Thiobenzoesäure-S-p-tolylester (E II **9**, 287).

Phenylessigsäure-p-toluidid $C_{15}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (H 929). *B.* Beim Erwärmen von Phenylessigsäure-anhydrid mit p-Toluidin in verd. Natronlauge (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* **57**, 1005).

p-Toluylsäure-p-toluidid-oxim $C_{15}H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C({:}N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von 4-Methyl-benzhydroximsäure-chlorid (E II **9**, 331) mit 2 Mol p-Toluidin in absol. Äther (RHEINBOLDT, *A.* **451**, 169). — Nadeln (aus Ligroin). F: 134—135° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, ziemlich schwer in Ligroin. Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine grüne Färbung.

p-Tolylessigsäure-p-toluidid $C_{16}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Tolylessigsäure über das Chlorid (RUPE, WIEDERKEHR, *Helv.* **7**, 660). — Nadeln (aus Alkohol). F: 163°.

4-Methyl-hydratropasäure-p-toluidid $C_{17}H_{19}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methyl-hydratropasäure-chlorid (E II **9**, 360) und p-Toluidin in kaltem Äther (RUPE, WIEDERKEHR, *Helv.* **7**, 658). — Krystalle (aus Alkohol). F: 102—103°. — Wird erst bei längerem Kochen mit rauchender Salzsäure und Eisessig verseift.

p-Toluidid der inaktiven 4.β-Dimethyl-hydrozimtsäure (vgl. E II 9, 365) $C_{18}H_{21}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Blättchen (aus wäßr. Alkohol). F: 112—113° (RUPE, WIEDERKEHR, *Helv.* **7**, 665).

α-p-Tolyl-buttersäure-p-toluidid, Äthyl-p-tolyl-essigsäure-p-toluidid $C_{18}H_{21}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem entsprechenden Chlorid (E II **9**, 365) und p-Toluidin in kaltem Äther (RUPE, WIEDERKEHR, *Helv.* **7**, 659). — Nadeln (aus Alkohol). F: 118°.

Phenylpropiolsäure-p-toluidid $C_{16}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C \vdots C \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylpropiolsäure-azid und p-Toluidin in Äther (CURTIUS, KENNGOTT, *J. pr.* [2] **112**, 328). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 142°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

6-Phenyl-hexatrien-(1.3.5)-carbonsäure-(1)-p-toluidid, 7-Phenyl-heptatrien-(2.4.6)-säure-(1)-p-toluidid $C_{20}H_{19}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH{:}CH \cdot CH{:}CH \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_5$. Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 209° (korr.); schwach monotrop krystallin-flüssig (VORLÄNDER, DAEHN, *B.* **62**, 547). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rotbraune Färbung.

Dibenzylessigsäure-p-toluidid $C_{23}H_{23}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Dibenzylacetylchlorid (E II **9**, 476) und p-Toluidin in Benzol (MAXIM, *Bl.* [4] **39**, 1028). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 175°. — Gegen Sonnenlicht beständig.

4-Benzhydryl-benzoesäure-p-toluidid $C_{27}H_{23}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Aus 4-Benzhydryl-benzoesäure-chlorid (E I **9**, 309) und p-Toluidin in Äther (JONES, ROOT, *Am. Soc.* **48**, 185). — Nadeln (aus Alkohol). F: 164°.

Kupplungsprodukte aus p-Toluidin und Polycarbonsäuren.

Oxalsäure-phenylester-p-toluidid, p-Tolyl-oxamidsäure-phenylester $C_{15}H_{13}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Oxalsäure-phenylester-chlorid (E II 6, 156) und p-Toluidin (STOLLÉ, KNEBEL, *B.* 54, 1216). — Nadeln (aus Alkohol). F: 155°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

Oxalsäure-p-toluidid-nitril, p-Tolyloxamidsäure-nitril, Cyanameisensäure-p-toluidid $C_9H_8ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CN$. *B.* Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf die α-, β- oder γ-Form des [Mesoxalsäure-amid-p-toluidid]-oxims (S. 524) in Äther (PLOWMAN, WHITELEY, *Soc.* 125, 599). — Nadeln (aus verd. Alkohol unterhalb 40° oder aus Eisessig). F: 178°. — Beim Einleiten von feuchtem Chlorwasserstoff in eine Lösung in warmem Chloroform entsteht p-Tolyl-oxamid (vgl. H 930). Wird durch siedendes Wasser in N.N'-Di-p-tolyl-harnstoff, Blausäure und Kohlendioxyd, durch 2n-Natronlauge bei 20° in p-Toluidin, Natriumcyanid und Natriumcarbonat übergeführt.

α-Thio-oxalsäure-α-p-toluidid, N-p-Tolyl-thiooxamidsäure $C_9H_9O_2NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von Oxalsäure-äthylester-p-toluidid (H 930) mit Phosphorpentasulfid in Xylol und Behandeln mit 10%iger Natronlauge (MILLS, BRAUNHOLTZ, *Soc.* 121, 1492). Beim Aufbewahren von N-p-Tolyl-thiooxamidsäure-iminoäthyläther-hydrochlorid (s. u). in Natronlauge bei Raumtemperatur (REISSERT, BRÜGGEMANN, *B.* 57, 986). — Gelbe Nadeln (aus Benzin). F: 130° (R., BRÜ.), 134—135° (Zers.) (M., BRAU.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Benzin und Ligroin (R., BRÜ.).

N-p-Tolyl-thiooxamidsäure-äthylester $C_{11}H_{13}O_2NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Aufbewahren von p-Tolyl-thiooxamidsäure-iminoäthyläther-hydrochlorid (s. u.) in Alkohol (REISSERT, BRÜGGEMANN, *B.* 57, 986). — F: 82°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

α-Thiooxalsäure-α'-amid-α-p-toluidid, N$^{\alpha}$-p-Tolyl-α-thio-oxamid $C_9H_{10}ON_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Thiooxalsäure-p-toluidid-nitril (s. u.) mit Natronlauge bis zur beginnenden Ammoniak-Entwicklung (REISSERT, BRÜGGEMANN, *B.* 57, 985). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 169°.

N-p-Tolyl-thiooxamidsäure-iminoäthyläther $C_{11}H_{14}ON_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht neben anderen Produkten beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Thiooxalsäure-p-toluidid-nitril (s. u.) und 1 Mol Alkohol in absol. Äther; man erhält den freien Iminoäther durch Lösen in Natronlauge und sofortiges Einleiten von Kohlendioxyd (REISSERT, BRÜGGEMANN, *B.* 57, 986). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol durch Wasser). F: 73°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Hydrochlorid $C_{11}H_{14}ON_2S + HCl$. F: 166—167°.

Thiooxalsäure-p-toluidid-nitril, N-p-Tolyl-thiooxamidsäure-nitril, Cyanthioameisensäure-p-toluidid $C_9H_8N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot CN$. *B.* Durch längeres Schütteln von p-Tolylsenföl mit Kaliumcyanid in wäßr. Alkohol (REISSERT, BRÜGGEMANN, *B.* 57, 985; KALLE & Co., D.R.P. 410471; *C.* 1925 I, 2187; *Frdl.* 15, 229). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 127° bis 128°.

Dithiooxalsäure-amid-p-toluidid, N-p-Tolyl-dithiooxamid $C_9H_{10}N_2S_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Beim Aufbewahren von Thiooxalsäure-p-toluidid-nitril mit gelber Schwefelammonium-Lösung (REISSERT, BRÜGGEMANN, *B.* 57, 985). — Hellrote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 128°. — Geht beim Behandeln mit alkal. Kaliumeisen(III)-cyanid-Lösung wieder in Thiooxalsäure-p-toluidid-nitril über.

N-p-Tolyl-N-benzoyl-thiooxamidsäure-nitril $C_{16}H_{12}ON_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CS\cdot CN$. *B.* Aus Thiooxalsäure-p-toluidid-nitril und Benzoylchlorid in Sodalösung (REISSERT, BRÜGGEMANN, *B.* 57, 986). — Hellrote Nadeln (aus Alkohol). F: 123°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Oxalsäure-bis-[p-tolylimid-chlorid] $C_{16}H_{14}N_2Cl_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CCl\cdot CCl:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (H 933; E I 423). Liefert bei der Einw. von Methyl-β-naphthyl-äther und Aluminiumchlorid in Benzol, zuletzt bei 50—55°, und nachfolgenden Zersetzung mit Eis und Salzsäure 3-Methoxy-acenaphthenchinon (E II 8, 367) (STAUDINGER, GOLDSTEIN, SCHLENKER, *Helv.* 4, 359).

Malonsäure-äthylester-p-toluidid $C_{12}H_{15}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 933; E I 423). *B.* Aus Malonester und p-Toluidin (vgl. H 933) bei 120—125° (NAIK, *Soc.* 119, 1237). — Liefert bei der Einw. von Dischwefeldichlorid in Benzol eine Verbindung $C_{12}H_{13}O_3NS_2$ (aus Benzol; sintert bei 74° und schmilzt bei 90°).

Malonsäure-amid-p-toluidid, N-p-Tolyl-malonamid $C_{10}H_{12}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (H 933). Gibt bei der Einw. von Dischwefeldichlorid in siedendem Benzol eine Verbindung $C_{10}H_{10}O_2N_2S_2$ (Nadeln aus verd. Alkohol; ist bei 150° klar geschmolzen und zersetzt sich bei 165°) (NAIK, *Soc.* 119, 1237).

Malonsäure-methylamid-p-toluidid, N-Methyl-N'-p-tolyl-malonamid $C_{11}H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Aufbewahren von Malonsäure-äthylester-p-toluidid mit Methylamin-Lösung (WEST, *Soc.* **127**, 751). — Tafeln (aus Wasser). F: 183°.

Malonsäure-äthylamid-p-toluidid, N-Äthyl-N'-p-tolyl-malonamid $C_{12}H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (WEST, *Soc.* **127**, 751). — Tafeln (aus Wasser). F: 176°.

Malonsäure-isopropylamid-p-toluidid, N-Isopropyl-N'-p-tolyl-malonamid $C_{13}H_{18}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Malonsäure-äthylester-p-toluidid mit Isopropylamin im Rohr auf 120° (WEST, *Soc.* **127**, 751). — Nadeln (aus Alkohol). F: 192°.

Malonsäure-isobutylamid-p-toluidid, N-Isobutyl-N'-p-tolyl-malonamid $C_{14}H_{20}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (WEST, *Soc.* **127**, 751). — Nadeln (aus Alkohol). F: 177°.

Malonsäure-di-p-toluidid, N.N'-Di-p-tolyl-malonamid $C_{17}H_{18}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (H 933; E I 423). *B.* Aus Malonylchlorid und p-Toluidin bei ca. 120° (BARNICOAT, *Soc.* **1927**, 2927). — F: 247° (unkorr.) (BARN.). — Gibt bei der Bromierung in siedendem Eisessig je nach den Mengenverhältnissen Brommalonsäure-di-p-toluidid (WEST, *Soc.* **127**, 752) oder Dibrommalonsäure-bis-[2-brom-4-methyl-anilid] (BACKES, WEST, WHITELEY, *Soc.* **119**, 376). Produkte, die bei der Einw. von Dischwefeldichlorid oder Schwefeldichlorid entstehen, s. u.

„Dithiomesoxo-p-toluidid" $C_{17}H_{16}O_2N_2S_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO)_2C(S_2)$ (?). *B.* Durch Einw. von Dischwefeldichlorid auf Malonsäure-di-p-toluidid in siedendem Benzol (NAIK, *Soc.* **119**, 1235). — Aus Aceton + Wasser. F: 215—216°. — Liefert beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,5) ein Tetranitroderivat $C_{17}H_{12}O_{10}N_6S_2$ (Krystalle; F: 255° [Zers.]).

Verbindung $C_{17}H_{16}O_2N_2Cl_2S$. *B.* Aus Malonsäure-di-p-toluidid und Schwefeldichlorid in Benzol, zuletzt bei Siedetemperatur (NAIK, JADHAV, *J. indian chem. Soc.* **3**, 270; *C.* **1927** I, 1456). — Krystalle (aus Benzol). F: 158°. Löslich in Eisessig, Alkohol, Aceton, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. — Geht beim Aufbewahren allmählich in Malonsäure-di-p-toluidid über. Liefert beim Eintragen in rauchende Salpetersäure ein Malonsäure-bis-[x-nitro-4-methyl-anilid] (S. 537).

Malonsäure-p-toluidid-nitril, Cyanessigsäure-p-toluidid $C_{10}H_{10}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CN$ (H 934). *B.* Durch Erhitzen von Cyanessigester mit p-Toluidin auf 160—180° unter Abdestillieren des freiwerdenden Alkohols (NAIK, BHAT, *J. indian chem. Soc.* **4**, 549; *C.* **1928** I, 1759). — Krystalle (aus Alkohol). F: 180°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester, Aceton und Nitrobenzol, löslich in Benzol und Chloroform, schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff und heißem Wasser, unlöslich in Äther, Petroläther und Schwefelkohlenstoff. — Liefert beim Behandeln mit überschüssiger Chlorsulfonsäure in Chloroform, zuletzt bei Siedetemperatur, Disulfocyanessigsäure-p-toluidid (S. 525) (NAIK, AMIN, *J. indian chem. Soc.* **5**, 582; *C.* **1929** I, 994).

Brommalonsäure-mono-p-toluidid $C_{10}H_{10}O_3NBr = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CO_2H$. Geschwindigkeit der Reaktion mit Kaliumjodid und Essigsäure in wäßr. Methanol bei 25°: WEST, *Soc.* **127**, 748, 753.

Brommalonsäure-äthylester-p-toluidid $C_{12}H_{14}O_3NBr = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Geschwindigkeit der Reaktion mit Kaliumjodid und Essigsäure in wäßr. Methanol bei 25°: WEST, *Soc.* **127**, 748, 753.

Brommalonsäure-amid-p-toluidid $C_{10}H_{11}O_2N_2Br = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol Brom auf Malonsäure-amid-p-toluidid (S. 507) in heißem Eisessig (WEST, *Soc.* **127**, 752). — Nadeln (aus Essigester). F: 202°. — Geschwindigkeit der Reaktion mit Kaliumjodid und Essigsäure in wäßr. Methanol bei 25° und 30,2°: W., *Soc.* **127**, 748, 753.

Brommalonsäure-methylamid-p-toluidid $C_{11}H_{13}O_2N_2Br = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (WEST, *Soc.* **127**, 751). — Nadeln (aus Alkohol). F: 186°. — Geschwindigkeit der Reaktion mit Kaliumjodid und Essigsäure in wäßr. Methanol bei 25° und 30,2°: W., *Soc.* **127**, 748, 753.

Brommalonsäure-äthylamid-p-toluidid $C_{12}H_{15}O_2N_2Br = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (WEST, *Soc.* **127**, 751). — Nadeln (aus Alkohol). F: 178°. — Geschwindigkeit der Reaktion mit Kaliumjodid und Essigsäure in wäßr. Methanol bei 25° und 30,2°: W., *Soc.* **127**, 748, 753.

Brommalonsäure-isopropylamid-p-toluidid $C_{13}H_{17}O_2N_2Br = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (WEST, *Soc.* **127**, 752). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 179°. — Geschwindigkeit der Reaktion mit Kaliumjodid und Essigsäure in wäßr. Methanol bei 25° und 30,2°: W., *Soc.* **127**, 748, 753.

Brommalonsäure-isobutylamid-p-toluidid $C_{14}H_{19}O_2N_2Br = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (WEST, *Soc.* **127**, 751, 752). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 148°. — Geschwindigkeit der Reaktion mit Kaliumjodid und Essigsäure in wäßr. Methanol bei 25° und 30,2°: W., *Soc.* **127**, 748, 753.

Brommalonsäure-di-p-toluidid $C_{17}H_{17}O_2N_2Br = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Bei langsamem Zufügen von etwa 1 Mol Brom in Eisessig zu einer Lösung von Malonsäure-di-p-toluidid in siedendem Eisessig unter Schütteln (WEST, *Soc.* **127**, 752). — Tafeln (aus Eisessig). F: 217°. — Geschwindigkeit der Reaktion mit Kaliumjodid und Essigsäure in wäßr. Methanol bei 25° und 30,2°: W., *Soc.* **127**, 748, 753.

Dibrommalonsäure-di-p-toluidid $C_{17}H_{16}O_2N_2Br_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CBr_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Brommalonsäure-di-p-toluidid mit 1 Mol Brom in Chloroform (BACKES, WEST, WHITELEY, *Soc.* **119**, 376). — Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 137°. — Wird durch Kaliumjodid und Essigsäure oberhalb 60° sofort, bei Raumtemperatur langsam zu Malonsäure-di-p-toluidid reduziert (B., WE., WH., *Soc.* **119**, 360, 376).

Bernsteinsäure-di-p-toluidid $C_{18}H_{20}O_2N_2 = [CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2-]_2$ (H 934). *B.* Beim Erhitzen von Bernsteinsäure-dichlorid mit p-Toluidin auf ca. 120° (BARNICOAT, *Soc.* **1927**, 2927). — F: 260° (unkorr.).

Methylmalonsäure-di-p-toluidid, Isobernsteinsäure-di-p-toluidid $C_{18}H_{20}O_2N_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO)_2CH\cdot CH_3$ (H 934; E I 423). *B.* Durch Erhitzen von Methylmalonsäure-diäthylester mit ca. 2 Mol p-Toluidin (vgl. H 934) auf 160—180° (NAIK, *Soc.* **119**, 1238). — F: 220°. — Verbindungen, die bei der Einw. von Dischwefeldichlorid oder Schwefeldichlorid entstehen, s. u.

„Methylmalon-p-toluidid-disulfid" $C_{36}H_{38}O_4N_4S_2 = [(CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO)_2C(CH_3)]_2S_2$ (?). *B.* Beim Kochen von Methylmalonsäure-di-p-toluidid mit Dischwefeldichlorid in Benzol (NAIK, *Soc.* **119**, 1238). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 224—225°. — Gibt beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure ein Dodekanitroderivat $C_{36}H_{26}O_{28}N_{16}S_2$, das sich bei 140° zersetzt.

Verbindung $C_{18}H_{18}O_2N_2Cl_2S$. *B.* Aus Methylmalonsäure-di-p-toluidid und Schwefeldichlorid in Benzol (NAIK, JADHAV, *J. indian chem. Soc.* **3**, 272; *C.* **1927** I, 1456). — Krystalle (aus Benzol). F: 157—158°. Löslich in Eisessig, Alkohol, Benzol, Aceton und Chloroform, schwer löslich in Äther und Petroläther. — Beim Aufbewahren an der Luft entsteht wieder Methylmalonsäure-di-p-toluidid.

Glutarsäure-di-p-toluidid $C_{19}H_{22}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. F: 218° (unkorr.) (BARNICOAT, *Soc.* **1927**, 2928).

Adipinsäure-di-p-toluidid $C_{20}H_{24}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (E I 423). *B.* Aus Adipinsäure-dichlorid und p-Toluidin bei ca. 120° (BARNICOAT, *Soc.* **1927**, 2928). — F: 241° (unkorr.).

Pimelinsäure-di-p-toluidid $C_{21}H_{26}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (E I 424). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BARNICOAT, *Soc.* **1927**, 2928). — F: 206° (unkorr.).

Korksäure-di-p-toluidid $C_{22}H_{28}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_6\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (H 936). F: 219° (unkorr.) (BARNICOAT, *Soc.* **1927**, 2927).

Azelainsäure-di-p-toluidid $C_{23}H_{30}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_7\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. F: 198° (unkorr.) (BARNICOAT, *Soc.* **1927**, 2928).

α.α'-Diäthyl-glutarsäure-di-p-toluidid $C_{23}H_{30}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von α.α'-Diäthyl-glutarsäure mit überschüssigem p-Toluidin (v. AUWERS, *A.* **448**, 313). — Krystalle (aus Alkohol). F: 224—225°.

Sebacinsäure-di-p-toluidid $C_{24}H_{32}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_8\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. F: 201° (unkorr.) (BARNICOAT, *Soc.* **1927**, 2928).

Nonan-dicarbonsäure-(1.9)-di-p-toluidid $C_{25}H_{34}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_9\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. F: 191° (unkorr.) (BARNICOAT, *Soc.* **1927**, 2928).

Decan-dicarbonsäure-(1.10)-di-p-toluidid $C_{26}H_{36}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_{10}\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. F: 165° (unkorr.) (BARNICOAT, *Soc.* **1927**, 2928).

Undecan-dicarbonsäure-(1.11)-di-p-toluidid, Brassylsäure-di-p-toluidid $C_{27}H_{38}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_{11}\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. F: 156° (unkorr.) (BARNICOAT, *Soc.* **1927**, 2928).

α-Brom-fumarsäure-α'-p-toluidid $C_{11}H_{10}O_3NBr = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CBr\cdot CO_2H$. Konstitution nach ANSCHÜTZ, *A.* **461**, 182. — *B.* Beim Behandeln von α-Brom-fumarsäure-α-chlorid-α'-p-toluidid (S. 510) mit Wasser oder mit verd. Alkalien (A., *A.* **461**, 184). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 169°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

α-Brom-fumarsäure-α-methylester-α'-p-toluidid $C_{12}H_{12}O_3NBr = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH : CBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Konstitution nach ANSCHÜTZ, *A.* **461**, 182. — Gelbe Krystalle (aus Methanol). F: 105—106° (A., *A.* **461**, 184).

α-Brom-fumarsäure-α-chlorid-α'-p-toluidid $C_{11}H_9O_2NClBr = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH : CBr \cdot COCl$. Konstitution nach ANSCHÜTZ, *A.* **461**, 182. — *B.* Neben Bromfumarsäure-di-p-toluidid bei langsamem Zugeben einer Lösung von 2 Mol p-Toluidin in Äther zu einer äther. Lösung von Bromfumarylchlorid unter Luftabschluß (A., *A.* **461**, 184). — Gelb. F: 159°.

Bromfumarsäure-di-p-toluidid $C_{18}H_{17}O_2N_2Br = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CBr : CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 184° (ANSCHÜTZ, *A.* **461**, 184).

Brommaleinsäure-mono-p-toluidid $C_{11}H_{10}O_3NBr = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CBr : CH \cdot CO_2H$ oder $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH : CBr \cdot CO_2H$. *B.* Aus Brommaleinsäure-anhydrid und p-Toluidin in Äther (ANSCHÜTZ, *A.* **461**, 186). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 162°. — Gibt beim Behandeln mit Acetylchlorid Brommaleinsäure-p-tolylimid (Syst. Nr. 3202).

Brommaleinsäure-methylester-p-toluidid $C_{12}H_{12}O_3NBr = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CBr : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ oder $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH : CBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Gelbliche Nadeln (aus Methanol). F: 92° (ANSCHÜTZ, *A.* **461**, 186).

Citraconsäure-α-p-toluidid $C_{12}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO_2H$. Konstitution nach ANSCHÜTZ, *A.* **461**, 166. — *B.* Aus Citraconsäureanhydrid und 1 Mol p-Toluidin in Äther (A., *A.* **461**, 168). — Citronengelbes Pulver. F: 170—171°. — Gibt beim Kochen mit Wasser Citraconsäure-p-tolylimid (Syst. Nr. 3202). — $AgC_{12}H_{12}O_3N$.

Citraconsäure-β-methylester-α-p-toluidid $C_{13}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des Citraconsäure-α-p-toluidids und Methyljodid in Äther (ANSCHÜTZ, *A.* **461**, 168). — Blättchen. F: 105°.

Citraconsäure-β-äthylester-α-p-toluidid $C_{14}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Citronengelbes krystallines Pulver. F: 168—169° (ANSCHÜTZ, *A.* **461**, 168).

α-Brom-citraconsäure-mono-p-toluidid $C_{12}H_{12}O_3NBr = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CBr : C(CH_3) \cdot CO_2H$ oder $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3) : CBr \cdot CO_2H$. *B.* Das p-Toluidinsalz entsteht bei der Einw. von p-Toluidin auf α-Brom-citraconsäure-anhydrid in Äther (ANSCHÜTZ, *A.* **461**, 181). — Beim Kochen einer wäßrigen oder alkoholischen Lösung des p-Toluidinsalzes entsteht α-Brom-citraconsäure-p-tolylimid. — Ammoniumsalz $NH_4C_{12}H_{11}O_3NBr$. Flockiger Niederschlag. F: 108—109°. — Silbersalz $AgC_{12}H_{11}O_3NBr$. Bräunt sich am Licht. — p-Toluidinsalz $C_7H_9N + C_{12}H_{12}O_3NBr$. Krystalle. F: 123°.

Dimethylmaleinsäure-mono-p-toluidid $C_{13}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Dimethylmaleinsäure-anhydrid mit p-Toluidin in Äther bei 0° (ANSCHÜTZ, *A.* **461**, 176). — Krystallines Pulver. F: 74—77°. Leicht löslich in Äther. — Liefert beim Kochen mit Wasser Dimethylmaleinsäure-p-tolylimid. — $AgC_{13}H_{14}O_3N$. Lichtempfindlicher Niederschlag.

Dimethylmaleinsäure-methylester-p-toluidid $C_{14}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des Dimethylmaleinsäure-mono-p-toluidids und Methyljodid in Äther (ANSCHÜTZ, *A.* **461**, 176). — Tafeln. — Geht beim Umkrystallisieren in Dimethylmaleinsäure-p-tolylimid über.

trans-1-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-di-p-toluidid $C_{20}H_{22}O_2N_2 = CH_2 \lt \begin{matrix} C(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \\ CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Durch Kochen von trans-1-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (E II 9, 516) mit p-Toluidin (INGOLD, *Soc.* **127**, 396). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 255—260°.

Diäthylmaleinsäure-mono-p-toluidid $C_{15}H_{19}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C(C_2H_5) : C(C_2H_5) \cdot CO_2H$. — p-Toluidinsalz $C_7H_9N + C_{15}H_{19}O_3N$. *B.* Aus Diäthylmaleinsäure-anhydrid und p-Toluidin in Äther (ANSCHÜTZ, *A.* **461**, 178). — Gelbliches Pulver. F: 57°. — Gibt beim Kochen mit Wasser Diäthylmaleinsäure-p-tolylimid (Syst. Nr. 3202).

Cyclopentan-[carbonsäure-(1)-p-toluidid]-[essigsäure-(1)-methylester] $C_{16}H_{21}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_5H_8 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem entsprechenden Chlorid (E II 9, 524) und p-Toluidin (BARDHAN, *Soc.* **1928**, 2600). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 111°.

[d-Camphersäure]-α-p-toluidid $C_{17}H_{23}O_3N = \begin{matrix} H_2C \text{———} C(CH_3)(CO_2H) \\ | \\ H_2C \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \end{matrix} \gt C(CH_3)_2$ (H 939; E I 424). Blättchen. F: 214—215° (SINGH, PURI, *Soc.* **1926**, 506). Drehungsvermögen in Methanol zwischen c = 1 ($[M]_D^{28}$: +170°) und c = 10 ($[M]_D^{17}$: +145°) und in Alkohol zwischen c = 1 ($[M]_D^{27}$: +146°) und c = 10 ($[M]_D^{28}$: +129°): S., P.; $[M]_D^{22-24}$: +120° (Aceton; c = 1—2).

Di-p-toluidid der trans-Dekalin-carbonsäure-(2)-essigsäure-(2) vom Schmelzpunkt 197° (E II 9, 569) $C_{27}H_{34}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_{10}H_{16}\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 171° (RAO, *Soc.* **1929**, 1966).

Di-p-toluidid der cis-Dekalin-diessigsäure-(2.2) (E II 9, 571) $C_{28}H_{36}O_2N_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2)_2C_{10}H_{16}$. Tafeln (aus Alkohol). F: 204° (RAO, *Soc.* **1929**, 1969).

Di-p-toluidid der trans-Dekalin-diessigsäure-(2.2) $C_{28}H_{36}O_2N_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2)_2C_{10}H_{16}$. *B.* Beim Erhitzen von trans-Dekalin-diessigsäure-(2.2) mit p-Toluidin auf 200° (RAO, *Soc.* **1929**, 1962). — Krystalle (aus Alkohol). Sintert bei 180°; F: 191°.

α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure-mono-p-toluidid $C_{23}H_{21}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$.

a) Linksdrehende Form. *B.* Durch Spaltung der inaktiven Form (E I 424) mit Hilfe von Chinin in Alkohol; das Chininsalz der linksdrehenden Form ist schwer löslich; die leichter löslichen Anteile geben beim Zerlegen mit Säuren und wiederholten Umkrystallisieren aus verd. Alkohol die rechtsdrehende Form (WREN, BURROWS, *Soc.* **125**, 1936). Aus linksdrehendem [α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure]-anhydrid (Syst. Nr. 2483) und p-Toluidin in Benzol (WREN, WRIGHT, *Soc.* **1929**, 140). — Nadeln (aus Alkohol). F: 209—209,5° (sehr von den Versuchsbedingungen abhängig); $[\alpha]_D^{18,8}$: —329,5° (Aceton; c = 1,5) (WREN, B.).

b) Rechtsdrehende Form. *B.* s. bei der linksdrehenden Form. — Nadeln (aus Alkohol). $[\alpha]_D^{18}$: +330,0° (Aceton; c = 1,2) (WREN, BURROWS, *Soc.* **125**, 1936).

Diphenylmaleinsäure-mono-p-toluidid $C_{23}H_{19}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C(C_6H_5){:}C(C_6H_5)\cdot CO_2H$. — p-Toluidinsalz $C_7H_9N + C_{23}H_{19}O_3N$. *B.* Aus Diphenylmaleinsäure-anhydrid und 2 Mol p-Toluidin in Tetrachlorkohlenstoff (ANSCHÜTZ, *A.* **461**, 179). Zersetzt sich beim Erwärmen für sich oder in alkoh. Lösung unter Bildung von Diphenylmaleinsäure-p-tolylimid.

Cyanmalonsäure-di-p-toluidid $C_{18}H_{17}O_2N_3 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO)_2CH\cdot CN$ (s. H **25**, 212). Vgl. a. PABST, *Ar.* **1929**, 351.

Butan-tricarbonsäure-(1.2.2)-tri-p-toluidid $C_{28}H_{31}O_3N_3 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO)_2C(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Butan-tricarbonsäure-(1.2.2)-triazid (E II **2**, 685) und p-Toluidin in Äther (CURTIUS, GUND, *J. pr.* [2] **107**, 188). — Prismen (aus Alkohol). F: 186°. Löslich in Äther, Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser.

Butan-dicarbonsäure-(1.4)-essigsäure-(2)-p-toluidid-(1), β-Carboxymethyl-adipinsäure-α-p-toluidid $C_{15}H_{19}O_5N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [Butan-dicarbonsäure-(1.4)-essigsäure-(2)]-anhydrid (Syst. Nr. 2620) und p-Toluidin in Eisessig (CARRIÈRE, *A. ch.* [9] **17**, 111). — Krystallpulver. F: 207°. [FRÖLICH]

Kupplungsprodukte aus p-Toluidin und Kohlensäure.

p-Tolyl-carbamidsäure-[β-chlor-äthylester] $C_{10}H_{12}O_2NCl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Chlorameisensäure-[β-chlor-äthylester] und 2 Mol p-Toluidin in Benzol (ADAMS, SEGUR, *Am. Soc.* **45**, 785, 787). — Krystalle (aus Benzol). F: 61°. Destilliert unter vermindertem Druck unzersetzt. — Gibt beim Kochen mit 1,5 Mol wäßr. Natronlauge 3-p-Tolyl-oxazolidon-(2) (Syst. Nr. 4271), beim Kochen mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge [β-Oxy-äthyl]-p-toluidin.

p-Tolyl-carbamidsäure-[γ-chlor-propylester] $C_{11}H_{14}O_2NCl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Chlorameisensäure-[γ-chlor-propylester] und etwas mehr als 2 Mol p-Toluidin in wäßr. Suspension (PIERCE, ADAMS, *Am. Soc.* **45**, 792). — Gelbes Öl. $Kp_{4,5}$: 188°. D_{20}^{20}: 1,186. n_D^{18}: 1,494. — Gibt beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge je nach den Mengenverhältnissen 3-p-Tolyl-2-oxo-tetrahydro-1.3-oxazin oder [γ-Oxy-propyl]-p-toluidin.

p-Tolyl-carbamidsäure-butylester $C_{12}H_{17}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzung von p-Toluidin mit Chlorameisensäure-butylester in Gegenwart von Pyridin in Äther (CHATTAWAY, SAERENS, *Soc.* **117**, 711). — Prismen. F: 63°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

p-Tolyl-harnstoff $C_8H_{10}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 940). *B.* Neben N.N'-Di-p-tolyl-harnstoff beim Kochen von p-Toluidin-hydrochlorid mit Harnstoff in Wasser (WHEELER, BOST, *Am. Soc.* **46**, 2814) oder beim Erhitzen von p-Toluidin mit Harnstoff in Gegenwart von Phosphorpentoxyd auf 110—115° (ROY, RÂY, *J. indian chem. Soc.* **4**, 341; *C.* **1928** I, 489). Zur Bildung aus p-Toluidin-hydrochlorid und Kaliumcyanat vgl. THATE, *R.* 48, 118. — Tafeln (aus wäßr. Essigsäure). F: 184° (WH., B.), 176° (TH.). — Liefert beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure (10% SO_3) auf 60° 4-Ureido-toluol-sulfonsäure-(3) und wenig 4-Ureido-toluol-sulfonsäure-(2) (SCOTT, *Soc.* **123**, 3193). Gibt bei der Einw. von 0,5 Mol Benzaldehyd in Eisessig polymeren Benzyliden-bis-p-tolyl-harnstoff (S. 512) (LANGE, *Am. Soc.* **48**, 2443). — Schmeckt süß (TH.).

N-Methyl-N'-p-tolyl-harnstoff $C_9H_{12}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylisocyanat und überschüssigem p-Toluidin in Benzol (BOEHMER, *R.* **55** [1936], 383). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 178° (B.). Löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol und Wasser (B.). — Liefert beim Behandeln mit absol. Salpetersäure, anfangs bei —15°, zuletzt bei Raumtemperatur, N-Nitro-N-methyl-N'-[2.6-dinitro-4-methyl-phenyl]-harnstoff (KNIPHORST, *R.* **44**, 717).

N-Äthyl-N'-p-tolyl-harnstoff $C_{10}H_{14}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$ (H 941). F: 143,5° (KNIPHORST, *R.* **44**, 702 Anm.). Leicht löslich in Chloroform, schwer in kaltem Benzol. — Reagiert mit absol. Salpetersäure wie die vorangehende Verbindung.

N-Phenyl-N'-p-tolyl-harnstoff $C_{14}H_{14}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (H 941). *B.* Bei der Einw. von Natriumäthylat auf eine alkoh. Lösung von N-Chlor-benzamid (E II **9**, 195) und p-Toluidin (ELLIOTT, *Soc.* **121**, 208). — Blättchen (aus Eisessig). F: 218° (INGOLD, *Soc.* **125**, 96), 212° (E.). — Verharzung beim Erhitzen auf ca. 180°: HERZOG, *Öst. Chemiker-Ztg.* **24**, 78; *C.* **1921** IV, 360.

N-[4-Chlor-phenyl]-N'-p-tolyl-harnstoff $C_{14}H_{13}ON_2Cl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus p-Tolylisocyanat und 4-Chlor-anilin (INGOLD, *Soc.* **125**, 99). — Nadeln (aus Eisessig). F: 297—299° (Zers.).

N-[4-Brom-phenyl]-N'-p-tolyl-harnstoff $C_{14}H_{13}ON_2Br = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4Br$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (INGOLD, *Soc.* **125**, 100). — Nadeln (aus Eisessig). F: 316—318° (Zers.).

N-[2.4-Dinitro-phenyl]-N'-p-tolyl-harnstoff $C_{14}H_{12}O_5N_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Beim Erwärmen von N-Nitro-N-methyl-N'-[2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff mit p-Toluidin in Äther oder von N-Nitro-N-äthyl-N'-[2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff mit p-Toluidin ohne Lösungsmittel auf dem Wasserbad (KNIPHORST, *R.* **44**, 721). — Gelbe Nadeln (aus Aceton mit oder ohne Zusatz von etwas Petroläther). F: ca. 215° (Zers.). In der Wärme sehr leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Chloroform, sehr schwer in Benzol, Petroläther und Wasser.

N.N'-Di-p-tolyl-harnstoff $C_{15}H_{16}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (H 941; E I 425). *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei längerem Kochen von Carbamidsäureazid (E II **3**, 102) mit Toluol (CURTIUS, SCHMIDT, *J. pr.* [2] **105**, 190). Neben 6-Amino-3-methyl-benzoesäure-[N.N'-di-p-tolyl-amidin] beim Erwärmen von p-Toluidin mit Tetrachlorkohlenstoff und Kupferpulver auf 60—65° (SHAH, *J. indian Inst. Sci.* **7**, 216; *C.* **1925** I, 660). Beim Erhitzen von p-Toluidin mit Harnstoff auf 160° (DAVIS, UNDERWOOD, *Am. Soc.* **44**, 2601) oder auf 110—115° in Gegenwart von Phosphorpentoxyd (ROY, RÂY, *J. indian chem. Soc.* **4**, 341; *C.* **1928** I, 489) und beim Kochen von p-Toluidin-hydrochlorid mit Harnstoff in Wasser (WHEELER, BOST, *Am. Soc.* **46**, 2814; vgl. DAVIS, *Pr. nation. Acad. USA.* **11** [1925], 69). Beim Kochen von p-Toluidin mit Semicarbazid-hydrochlorid (MAZUREWITSCH, *Bl.* [4] **35**, 1185; Ж. **56**, 57). Beim Leiten des Dampfes von Form-p-toluidid über Nickel bei 400° (MAILHE, *C. r.* **176**, 691). Beim Erhitzen von 1-p-Tolyl-biuret (s. u.) auf 200—210° (BOUGAULT, LEBOUCQ, *C. r.* 188, 1406). — F: 252° (ROY, RÂY), 253° (WH., B.), 264° (D., U.).

Polymerer Benzyliden-bis-p-tolyl-harnstoff $(C_{23}H_{24}O_2N_4)_x = [(CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH)_2CH\cdot C_6H_5]_x$(?). *B.* Beim Aufbewahren von Benzyliden-p-toluidin mit Kaliumcyanat in kaltem Eisessig (LANGE, *Am. Soc.* 48, 2443). Aus p-Tolyl-harnstoff und 0,5 Mol Benzaldehyd in Eisessig (L.). — Pulver. F: 206—208° (korr.). Unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Benzaldehyd und p-Tolylharnstoff.

N-p-Tolyl-N'-[3-nitro-β-phenäthyliden]-harnstoff bzw. **N-p-Tolyl-N'-[3-nitro-styryl]-harnstoff** $C_{16}H_{15}O_3N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot N{:}CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ bzw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Nitro-zimtsäure-azid mit p-Toluidin in Alkohol auf dem Wasserbad (CURTIUS, KENNGOTT, *J. pr.* [2] **107**, 101). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 213—214°.

Allophansäure-p-toluidid, 1-p-Tolyl-biuret $C_9H_{11}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 942; E I 425). *B.* Durch Einw. von Allophansäurechlorid auf p-Toluidin (BOUGAULT, LEBOUCQ, *C. r.* 188, 1406). Beim Erwärmen von p-Toluidin mit 1-Nitro-biuret (E II **3**, 100) in Wasser (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **51**, 1804). Entsteht aus N-p-Tolyl-N'-cyan-harnstoff (vgl. E I 425) auch beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure auf 100° (FROMM, WENZL, *B.* **55**, 813). — F: 199—200° (Zers.) (F., W.). — Gibt beim Erhitzen auf 200—210° N.N'-Di-p-tolylharnstoff und Cyanursäure (B., L.).

N-p-Tolyl-N'-cyan-harnstoff $C_9H_9ON_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CN$ (E I 425). *B.* Beim Eintragen von 50%iger Natronlauge in eine siedende alkoholische Lösung von 1-p-Tolyl-dithiobiuret und Äthylenchlorhydrin (FROMM, WENZL, *B.* **55**, 813). — F: 142°.

ω-p-Tolyl-ureidoessigsäure, ω-p-Tolyl-hydantoinsäure $C_{10}H_{12}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 942).

H 942, Zeile 3 v. u. statt „dampft die Lösung mit HCl ein" lies „dampft die Lösung ein und versetzt mit Salzsäure".

p-Tolyl-guanidin $C_8H_{11}N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ bzw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(NH_2)_2$ (H 943). *B.* Aus p-Toluidin-hydrochlorid und Cyanamid, anfangs in Essigester, zuletzt ohne Lösungsmittel bei 90—120° (Roessler & Hasslacher Chemical Co., A. P. 1575865; *C.* **1926** II, 116). — Blättchen. F: ca. 68°. — Dient als Vulkanisationsbeschleuniger.

N.N'-Di-p-tolyl-guanidin $C_{15}H_{17}N_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2C:NH$ bzw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(NH_2) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (H 943). *B.* Aus p-Toluidin und Bromcyan in Wasser bei 80—85° (Naunton, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 378 T; *C.* **1927** I, 368). — F: 166,5—167,5° (N.). Verhalten als Vulkanisationsbeschleuniger: N.; Scott, *Ind. eng. Chem.* **15**, 289; *C.* **1924** I, 2109. — Pharmakologische Wirkung: Bischoff, Sahyun, Long, *J. biol. Chem.* **81**, 330, 346.

N-p-Tolyl-N'-guanyl-guanidin, 1-p-Tolyl-biguanid $C_9H_{13}N_5 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ bzw. desmotrope Formen (H 944). Das Hydrochlorid entwickelt mit Natriumhypobromit-Lösung 1 Atom Stickstoff (Cordier, *M.* **47**, 336).

p-Tolyl-carbamidsäure-Derivat des Acetonoxims $C_{11}H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von p-Tolylsenföl auf Acetonoxim in alkoh. Kalilauge (Gheorghiu, *Bl.* [4] **41**, 51, 53). — F: 105—106°.

p-Tolyl-carbamidsäure-Derivat des Methyläthylketoxims $C_{12}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:C(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Gheorghiu, *Bl.* [4] **41**, 53). — F: 146—147°.

p-Tolyl-carbamidsäure-Derivat des Acetophenonoxims $C_{16}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:C(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (Gheorghiu, *Bl.* [4] **41**, 53). — F: 126°.

4-p-Tolyl-semicarbazid $C_8H_{11}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ (H 945). *B.* Beim Kochen von p-Tolylharnstoff mit Hydrazinhydrat in absol. Alkohol (Wheeler, Bost, *Am. Soc.* **46**, 2814). — Tafeln. Erweicht bei 157—159° und zersetzt sich bei 274° (Wh., B.; vgl. dagegen Sah, Lei, *J. chin. chem. Soc.* **2**, 169; *C.* **1934** II, 3016). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung (Wh., B.). Gibt mit Kupfersulfat-Lösung eine grüne Färbung, nach einiger Zeit einen grünen Niederschlag (Wh., B.).

Aceton-[4-p-tolyl-semicarbazon] $C_{11}H_{15}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3)_2$ (H 945). Zersetzt sich bei 205° (Wheeler, Bost, *Am. Soc.* **46**, 2815; vgl. dagegen Sah, Lei, *J. chin. chem. Soc.* **2**, 170; *C.* **1934** II, 3016).

Campher-[4-p-tolyl-semicarbazon] $C_{18}H_{25}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N:C\Big\langle{}^{|}_{H_2C}\Big\rangle C_8H_{14}$. *B.* Beim Kochen von Campher[1]) mit 4-p-Tolyl-semicarbazid-hydrochlorid und Natriumacetat in verd. Essigsäure (Wheeler, Bost, *Am. Soc.* **46**, 2816). — Nadeln. F: 225—229° (unter Braunfärbung).

Acetophenon-[4-p-tolyl-semicarbazon] $C_{16}H_{17}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot C_6H_5$ (H 945). F: 165°; die wieder erstarrte Schmelze erweicht bei 165° etwas, schmilzt aber erst bei 198° (Wheeler, Bost, *Am. Soc.* **46**, 2815; vgl. dagegen Sah, Lei, *J. chin. chem. Soc.* **2**, 170; *C.* **1934** II, 3016). Der Schmelzpunkt verändert sich auch bei mehrtägiger Belichtung (Wh., B.). Löslich in Äther, Benzol und Chloroform (Wh., B.).

Benzophenon-[4-p-tolyl-semicarbazon] $C_{21}H_{19}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Benzophenon mit 4-p-Tolyl-semicarbazid und etwas Eisessig in Alkohol (Wheeler, Bost, *Am. Soc.* **46**, 2815). — Nadeln. F: 162° (Wh., B.), 186—187° (Sah, Lei, *J. chin. chem. Soc.* **2**, 170; *C.* **1934** II, 3016).

Benzochinon-(1.4)-mono-[4-p-tolyl-semicarbazon] bzw. **p-Oxy-benzolazo-form-p-toluidid** $C_{14}H_{13}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N:C_6H_4:O$ bzw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (H 946). Braune Blättchen (aus Alkohol). F: 165° (Wheeler, Bost, *Am. Soc.* **46**, 2815).

4-p-Tolyl-1.2-dibenzoyl-semicarbazid $C_{22}H_{19}O_3N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Neben 4-p-Tolyl-1.1.2.4-tetrabenzoyl-semicarbazid beim Benzoylieren von 4-p-Tolyl-thiosemicarbazid nach Schotten-Baumann und mehrstündigen Kochen der in Alkohol löslichen Anteile des Reaktionsprodukts mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (Fromm, *A.* **447**, 296, 305). — Nadeln (aus Alkohol). F: 239°. — Geht beim Behandeln mit Phosphoroxychlorid in 4-p-Tolyl-1-benzoyl-3-phenyl-1.2.4-triazolon-(5) (Syst. Nr. 3876) über.

---

[1]) Aus dem Original geht nicht hervor, ob d-Campher oder dl-Campher verwendet wurde.

p-Tolyl-thiocarbamidsäure-O-butylester $C_{12}H_{17}ONS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von p-Tolylsenföl mit Butylalkohol (CHATTAWAY, HARDY, WATTS, *Soc.* **125**, 1555). — Nadeln (aus Alkohol). F: 65°.

p-Tolyl-thioharnstoff $C_8H_{10}N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ (H 947; E I 426). *B.* Beim Erhitzen von p-Toluidin mit Thioharnstoff in Gegenwart von Phosphorpentoxyd (ROY, RÂY, *J. indian chem. Soc.* **4**, 342; *C.* **1928** I, 490). — *Darst.* Man versetzt eine Lösung von 107 g p-Toluidin in 700 cm³ Chlorbenzol mit 54 g konz. Schwefelsäure und mit 90 g Natriumrhodanid, erhitzt 3 Stdn. auf 100°, filtriert und wäscht das erhaltene Gemisch aus p-Tolyl-thioharnstoff und Natriumsulfat mit Wasser; Ausbeute 84% der Theorie (ALLEN, VAN ALLAN, *Org. Synth.* **22** [1942], 16). Darstellung aus p-Tolylsenföl und wäßrig-alkoholischem Ammoniak: DYSON, HUNTER, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 83 T; *C.* **1926** I, 3139; vgl. a. D., GEORGE, *Soc.* **125**, 1704. — F: 182° (korr.) (D., G.), 188—189° (A., v. A.). — Gibt beim Erwärmen mit Brom in Chloroform Hydroperbromide des 2-Amino-6-methyl-benzthiazols (Syst. Nr. 4278) (HUNTER, *Soc.* **1926**, 1389, 1399; DYSON, Mitarb., *J. indian chem. Soc.* **8** [1931], 153, 165; vgl. a. H., *Soc.* **1930**, 127 Anm.).

N.N-Dimethyl-N'-p-tolyl-thioharnstoff $C_{10}H_{14}N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von p-Tolylsenföl mit überschüssigem Dimethylamin in absol. Alkohol (HUNTER, STYLES, *Soc.* **1927**, 1211, 1212). — Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 169°. — Gibt beim Behandeln mit Brom in Chloroform je nach den Bedingungen Hydroperbromide des 2-Dimethylamino-6-methyl-benzthiazols oder des 4-Brom-2-dimethylamino-6-methyl-benzthiazols (H., ST.; vgl. H., *Soc.* **1930**, 127 Anm.; BUKHSH, DESAI, H., *J. indian. chem. Soc.* **11** [1934], 864, 866).

N-[Δ^2-Cyclopentenyl]-N'-p-tolyl-thioharnstoff $C_{13}H_{16}N_2S =$
$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot HC \langle {CH : CH \atop CH_2 \cdot CH_2} \rangle$. *B.* Aus Δ^2-Cyclopentenyl-senföl (S. 33) und p-Toluidin v. BRAUN, KÜHN, *B.* **60**, 2555). — Undeutlich krystallinisch (aus Alkohol). F: 186°.

N-Phenyl-N'-p-tolyl-thioharnstoff $C_{14}H_{14}N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 947; E I 426). Verharzung beim Erhitzen auf ca. 180°: HERZOG, *Öst. Chemiker-Ztg.* **24**, 78; *C.* **1921** IV, 360. Die Umsetzung mit Äthylenbromid (vgl. E I 426) erfolgt bereits bei 110—130° (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 1987). Gibt beim Kochen mit Anilin und Schwefel 2-Anilino-benzthiazol, beim Kochen mit p-Toluidin und Schwefel Dehydro-thio-p-toluidin (Syst. Nr. 4345) (LEVI, *C.* **1925** I, 2307).

N-[4-Chlor-phenyl]-N'-p-tolyl-thioharnstoff $C_{14}H_{13}N_2ClS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Erhitzen von p-Tolylsenföl mit 4-Chlor-anilin (CHATTAWAY, HARDY, WATTS, *Soc.* **125**, 1555). — Tafeln (aus Eisessig). F: 173°.

N-[2.4-Dichlor-phenyl]-N'-p-tolyl-thioharnstoff $C_{14}H_{12}N_2Cl_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_3Cl_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (CHATTAWAY, HARDY, WATTS, *Soc.* **125**, 1555). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145°.

N-[4-Brom-phenyl]-N'-p-tolyl-thioharnstoff $C_{14}H_{13}N_2BrS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus p-Tolylsenföl und 4-Brom-anilin beim Erhitzen (CHATTAWAY, HARDY, WATTS, *Soc.* **125**, 1555) oder in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 1982). — Nadeln (aus Eisessig), Krystalle (aus Alkohol). F: 182° (CH., H., W.), 184° (D., Mitarb.). — Liefert beim Erhitzen mit Äthylenbromid auf 110—130° 3-[4-Brom-phenyl]-thiazolidon-(2)-p-tolylimid (Syst. Nr. 4271) (D., Mitarb.).

N-Allyl-N-phenyl-N'-p-tolyl-thioharnstoff $C_{17}H_{18}N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Allylanilin und p-Tolylsenföl (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **44**, 2638). — F: 107°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

N-o-Tolyl-N'-p-tolyl-thioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (vgl. H 948). *B.* Aus p-Toluidin und o-Tolylsenföl in Alkohol (OTTERBACHER, WHITMORE, *Am. Soc.* **51**, 1910). — Krystalle (aus Alkohol). F: 132°.

N.N'-Di-p-tolyl-thioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (H 948; E I 426). *B.* Beim Kochen von p-Toluidin mit Thiophosgen in Wasser (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1704). Zur Bildung beim Kochen von p-Toluidin mit Schwefelkohlenstoff und alkoh. Kalilauge (H 948) vgl. HUNTER, *Chem. N.* **130**, 371; *C.* **1925** II, 650. N.N'-Di-p-tolyl-thioharnstoff entsteht aus p-Toluidin und Schwefelkohlenstoff auch beim Schütteln mit 25%iger Natronlauge im geschlossenen Gefäß (Silesia, Verein chem. Fabr., D.R.P. 485308; *Frdl.* **16**, 447) sowie in Gegenwart von Schwefeldichlorid (SNEDKER, *J. Soc. chem. Ind.* **44**, 76 T; *C.* **1925** I, 1707). Beim Erwärmen von p-tolyl-dithiocarbamidsaurem Natrium mit Wasser (SN., *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 351 T; *C.* **1927** I, 281). Zur Bildung aus p-Tolylsenföl und p-Toluidin in Alkohol (H 948) vgl. DYSON, HUNTER, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 83 T; *C.* **1926** I, 3139. — F: 176° (korr.) (DY., G.). — Verharzung beim Erhitzen für sich auf 210—220° oder in p-Toluidin-Lösung: HERZOG, *Öst. Chemiker-Ztg.* **24**, 78; *C.* **1921** IV, 360. Das bei der Einw. von Brom in Chloroform (H 948) primär entstehende Produkt ist das Hydrotetrabromid des 2-p-Toluidino-6-methyl-

benzthiazols (Syst. Nr. 4278) (HUNTER, *Soc.* **127**, 2024, 2027; **1930**, 127 Anm., 134). Gibt beim Erhitzen mit Schwefel im Rohr auf 260° oder mit Schwefel und Zinkoxyd im Rohr auf 180—200° 2-Mercapto-6-methyl-benzthiazol (ROMANI, *G.* **52** I, 31; vgl. SEBRELL, BOORD, *Am. Soc.* **45**, 2394, 2395). Bei der Umsetzung mit Natriumazid und Bleioxyd in siedendem Alkohol entsteht 1-p-Tolyl-5-p-toluidino-tetrazol (Syst. Nr. 4110) (STOLLÉ, *B.* **55**, 1293). Liefert beim Kochen mit Chlorpikrin in Alkohol eine Verbindung $C_{22}H_{24}N_3Cl$ (F: 230°) (RÂY, DAS, *Soc.* **121**, 327). Gibt beim Kochen mit Anilin und Schwefel 2-Anilino-benzthiazol (Syst. Nr. 4278) und Dehydro-thio-p-toluidin (Syst. Nr. 4345); beim Kochen mit p-Toluidin und Schwefel entsteht Dehydro-thio-p-toluidin (LEVI, *C.* **1925** I, 2307). — Verhalten als Vulkanisationsbeschleuniger: NAUNTON, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 380 T; *C.* **1927** I, 368.

N-[β-Oxy-äthyl]-N-phenyl-N'-p-tolyl-thioharnstoff $C_{16}H_{18}ON_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus [β-Oxy-äthyl]-anilin (S. 106) und p-Tolylsenföl in Alkohol oder ohne Lösungsmittel (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 1983). — F: 101°. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure 3-Phenyl-thiazolidon-(2)-p-tolylimid (Syst. Nr. 4271) (D., Mitarb., *Am. Soc.* **44**, 2640; **47**, 1985).

N-[β-Oxy-äthyl]-N-[4-brom-phenyl]-N'-p-tolyl-thioharnstoff $C_{16}H_{17}ON_2BrS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot N(C_6H_4Br) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 1984). — Öl. — Beim Erhitzen mit Salzsäure bis zur Lösung entsteht 3-[4-Brom-phenyl]-thiazolidon-(2)-p-tolylimid (Syst. Nr. 4271) (D., Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 1986).

N-[γ-Oxy-propyl]-N-phenyl-N'-p-tolyl-thioharnstoff $C_{17}H_{20}ON_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus [γ-Oxy-propyl]-anilin und p-Tolylsenföl (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **44**, 2641). — F: 127°. — Geht bei der Einw. von konz. Salzsäure in 3-Phenyl-2-p-tolylimino-tetrahydro-1.3-thiazin über (Syst. Nr. 4271).

4-p-Tolyl-thiosemicarbazid $C_8H_{11}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH_2$ (H 952). *B.* Aus p-Tolylsenföl und Hydrazinhydrat in kaltem Alkohol (GUHA, RÂY, *Am. Soc.* **47**, 387) oder in Äther (FROMM, *A.* **447**, 304). — Krystalle (aus Alkohol). F: 142° (FR.), 139—140° (PATEL, CHAKRAVARTI, *J. indian Inst. Sci.* [A] **13**, 89; *C.* **1930** II, 3027), 177° (G., R.). — Gibt bei der Kondensation mit ω-Brom-acetophenon in siedendem Alkohol das Hydrobromid des 2-p-Tolylimino-5-phenyl-Δ^5-dihydro-1.3.4-thiodiazins (Syst. Nr. 4548) (BOSE, *J. indian chem. Soc.* **2**, 105; C. **1926** I, 1198). Liefert bei kurzem Erhitzen mit 3 Mol Benzoylchlorid 5-p-Tolylimino-2-phenyl-Δ^2-1.3.4-thiodiazolin, bei längerem Erhitzen mit überschüssigem Benzoylchlorid 4-Benzoyl-5-p-tolylimino-2-phenyl-Δ^2-1.3.4-thiodiazolin (Syst. Nr. 4548) (F., *A.* **447**, 297, 306). Bei der Umsetzung mit Benzoylchlorid und Natronlauge und nachfolgenden Behandlung mit kaltem Alkohol erhält man 4-p-Tolyl-1-benzoyl-3-phenyl-1.2.4-triazolthion-(5) (Syst. Nr. 3876), 4-Benzoyl-5-p-tolylimino-2-phenyl-Δ^2-1.3.4-thiodiazolin und eine gelbe Lösung, aus der beim Kochen mit Natronlauge 4-p-Tolyl-1.2-dibenzoyl-semicarbazid und 4-p-Tolyl-1.1.2.4-tetrabenzoyl-semicarbazid gewonnen werden (F., *A.* **447**, 296, 305, 306). Gibt beim Erhitzen mit äquimolekularen Mengen Schwefelkohlenstoff und alkoh. Kalilauge im Rohr auf 100° 5-p-Tolylimino-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin (G., R.).

Aceton-[4-p-tolyl-thiosemicarbazon] $C_{11}H_{15}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot N{:}C(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-p-Tolyl-thiosemicarbazid und Aceton in Alkohol (FROMM, *A.* **447**, 305). — Krystalle (aus Alkohol). F: 142° (FR.), 139° (DE, ROY-CHOUDHURY, *J. indian chem. Soc.* **5**, 278; *C.* **1928** II, 1441). — Beim Behandeln mit Wasserstoffperoxyd entsteht 3.4-Di-p-tolyl-2.5-bis-isopropyliden-hydrazono-1.3.4-thiodiazolidin (Syst. Nr. 4560) (DE, ROY-CH.).

Benzaldehyd-[4-p-tolyl-thiosemicarbazon] $C_{15}H_{15}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-p-Tolyl-thiosemicarbazid und Benzaldehyd in siedendem Alkohol (FROMM, *A.* **447**, 305). — Krystalle (aus Alkohol). F: 171° (FR.), 165° (DE, ROY-CHOUDHURY, *J. indian chem. Soc.* **5**, 273; *C.* **1928** II, 1441). — Gibt bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd Bis-[4-p-tolyl-3-phenyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-disulfid $\left[\begin{array}{l} -S \cdot C \text{——} N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ \quad\; N \cdot N{:}C \cdot C_6H_5 \end{array}\right]_2$ (Syst. Nr. 3833) (DE, ROY-CH.).

4-Nitro-benzaldehyd-[4-p-tolyl-thiosemicarbazon] $C_{15}H_{14}O_2N_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. F: 201—202° (DE, ROY-CHOUDHURY, *J. indian chem. Soc.* **5**, 273; *C.* **1928** II, 1441).

Zimtaldehyd-[4-p-tolyl-thiosemicarbazon] $C_{17}H_{17}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-p-Tolyl-thiosemicarbazid und Zimtaldehyd in heißem Eisessig (BOSE, CHAUDHURY, *J. indian chem. Soc.* **4**, 86; *C.* **1927** II, 416). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 194°. Mäßig löslich in allen Lösungsmitteln.

4-p-Tolyl-thiosemicarbazid-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{11}H_{15}O_2N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylkohlensäure-äthylxanthogensäure-anhydrid (E II **3**, 154)

und 4-p-Tolyl-thiosemicarbazid in Alkohol (GUHA, DUTTA, *J. indian chem. Soc.* **6**, 81; *C.* **1929 I**, 2780). — Krystalle (aus Pyridin + Wasser). F: 183—184°. Unlöslich in verd. Säuren, löslich in Alkalien.

1-p-Tolyl-2-thio-hydrazodicarbonamid, 4-p-Tolyl-thiosemicarbazid-carbonsäure-(1)-amid $C_9H_{12}ON_4S$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von Semicarbazid mit p-Tolylsenföl in verd. Alkohol (GUHA, CHAKRABORTY, *J. indian chem. Soc.* **6**, 106; *C.* **1929 I**, 2781). — Krystalle (aus Alkohol). F: 192°. — Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid 5-Oxo-2-p-tolylimino-1.3.4-thiodiazolidin (Syst. Nr. 4560) und 4-p-Tolyl-1-acetyl-5-imino-3-thion-1.2.4-triazolidin (Syst. Nr. 3888).

Carbohydrazid-bis-thiocarbonsäure-(1.5)-di-p-toluidid $C_{17}H_{20}ON_6S_2$ = $(CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NH)_2CO$. *B.* Aus p-Tolylsenföl und Carbohydrazid (E II **3**, 96) in siedender wäßrig-alkoholischer Lösung (GUHA, DE, *Soc.* **125**, 1217). — Krystalle (aus Alkohol). F: 215—216°.

Hydrazin-N.N'-bis-thiocarbonsäure-di-p-toluidid, 1.6-Di-p-tolyl-dithiohydrazodicarbonamid $C_{16}H_{18}N_4S_2$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-p-Tolyl-thiosemicarbazid und p-Tolylsenföl in siedendem Alkohol (FROMM, *A.* **447**, 307). — F: 205°. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Beim Behandeln mit Jod in heißem Alkohol entsteht 2.5-Di-p-toluidino-1.3.4-thiodiazol (Syst. Nr. 4560).

Thiocarbohydrazid-bis-thiocarbonsäure-(1.5)-di-p-toluidid $C_{17}H_{20}N_6S_3$ = $(CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NH)_2CS$. *B.* Beim Erhitzen von p-Tolylsenföl mit Thiocarbohydrazid (E II **3**, 137) in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (GUHA, DE, *Soc.* **125**, 1217). — F: 201°. Löslich in Alkalien.

4-p-Tolyl-thiosemicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-methylester $C_{10}H_{13}N_3S_3$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NH\cdot CS_2\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Tolylsenföl und Dithiocarbazinsäuremethylester (E II **3**, 157) in sehr wenig Alkohol (P. CH. GUHA, S. CH. GUHA, *J. indian chem. Soc.* **4**, 166; *C.* **1927 II**, 1704). — Tafeln (aus Benzol). F: 135—136° (Zers.). Löslich in kalter verdünnter Natronlauge.

p-Tolyl-thiocarbamidsäure-azid $C_8H_8N_4S$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot N_3$ (E I 426). Liefert bei längerem Kochen mit konz. Salzsäure eine krystallinische Verbindung $C_8H_8N_2S$, die vielleicht als $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C\vdots N{:}S$ („p-Toluidin-sulfonitril") aufzufassen ist (gibt ein Hydrochlorid $C_8H_8N_2S + HCl$ und ein Chloroplatinat $2\,C_8H_8N_2S + H_2PtCl_6$) (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **52 II**, 101).

p-Tolyl-dithiocarbamidsäure $C_8H_9NS_2$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS_2H$ (H 953; E I 427). *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Eintragen von 40%iger Natronlauge in ein Gemisch aus p-Toluidin und Schwefelkohlenstoff (SNEDKER, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 351 T; *C.* **1927 I**, 281). — Das Natriumsalz gibt beim Erwärmen mit Wasser N.N'-Di-p-tolyl-thioharnstoff (SN.). Beim Erhitzen des Ammoniumsalzes mit Schwefel unter Druck auf 227° entsteht 2-Mercapto-6-methyl-benzthiazol (Syst. Nr. 4278) (SEBRELL, BOORD, *Am. Soc.* **45**, 2394, 2395). — Natriumsalz $NaC_8H_8NS_2$. Leicht löslich in Wasser (SN.).

[p-Tolyl-dithiocarbamidsäure]-[p-tolyl-carbamidsäure]-anhydrid, Thiodicarbomonothiodi-p-toluidid $C_{16}H_{16}ON_2S_2$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthylxanthogenameisensäureäthylester (E II **3**, 154) und p-Toluidin in Alkohol (GUHA, DUTTA, *J. indian chem. Soc.* **6**, 74; *C.* **1929 I**, 2780). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 85°. Löslich in verd. Alkalien, unlöslich in verd. Säuren.

N-Methyl-N-p-tolyl-harnstoff $C_9H_{12}ON_2$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von Methyl-p-toluidin mit Harnstoffnitrat in Wasser (C. F. BOEHRINGER & SÖHNE, D.R.P. 367611; *C.* **1923 II**, 909; *Frdl.* **14**, 1399, 1400). Neben 1-Methyl-1-p-tolyl-biuret bei der Umsetzung von Methyl-p-toluidin-hydrochlorid mit Kaliumcyanat in Wasser (THATE, *R.* **48**, 119). — Intensiv süß schmeckende Nadeln (aus Wasser) oder Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 102—103° (C. F. B. & S.), 103° (TH.). Löst sich bei 21° in 16,2 Tln., bei 45° in 1,5 Tln. Wasser; sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, leicht in warmem Alkohol (C. F. B & S.), unlöslich in Petroläther (TH.).

1-Methyl-1-p-tolyl-biuret $C_{10}H_{13}O_2N_3$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — F: 167° (THATE, *R.* **48**, 119). Löslich in Wasser, schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

Äthyl-p-tolyl-carbamidsäure-chlorid $C_{10}H_{12}ONCl$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)\cdot COCl$. *B.* Aus Äthyl-p-toluidin und Phosgen bei Gegenwart von Pyridin in Toluol, zuletzt auf dem Wasserbad (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **117**, 185). — Öl. E: ca. —3°. Kp_{19-23}: 155—160°.

N-Äthyl-N-p-tolyl-harnstoff $C_{10}H_{14}ON_2$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Äthyl-p-toluidin und Kaliumcyanat in salzsaurer Lösung (C. F. BOEHRINGER & SÖHNE, D.R.P. 367611; *C.* **1923 II**, 909; *Frdl.* **14**, 1399). — Schmeckt süß. F: 65°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

Äthyl-p-tolyl-carbamidsäure-azid $C_{10}H_{12}ON_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Beim Kochen von Äthyl-p-tolyl-carbamidsäure-chlorid (S. 516) mit Natriumazid in Alkohol (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **117**, 186). — Gelbrotes Öl. Verpufft beim Erhitzen. Färbt sich beim Erwärmen mit alkoh. Silbernitrat-Lösung braunviolett. — Liefert beim Kochen in Xylol 1-Äthyl-5-methyl-indazolon (Syst. Nr. 3567).

N-Allyl-N'-phenyl-N-p-tolyl-thioharnstoff $C_{17}H_{18}N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot CH : CH_2) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Allyl-p-toluidin und Phenylsenföl (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **44**, 2638). — F: 91,5°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Behandeln mit Acetylchlorid oder beim Erhitzen mit konz. Salzsäure 3-p-Tolyl-5-methyl-thiazolidon-(2)-anil (Syst. Nr. 4271).

N-Allyl-N'-[4-brom-phenyl]-N-p-tolyl-thioharnstoff $C_{17}H_{17}N_2BrS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot CH:CH_2) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4Br$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **44**, 2638). — F: 121°.

N-Allyl-N.N'-di-p-tolyl-thioharnstoff $C_{18}H_{20}N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot CH : CH_2) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **44**, 2638). — F: 113°.

Di-p-tolyl-carbamidsäure-chlorid $C_{15}H_{14}ONCl = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2N \cdot COCl$ (H 954). *B.* Aus Di-p-tolylamin und Phosgen in Gegenwart von Pyridin in Benzol + Toluol (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **117**, 187). — Unlöslich in Wasser.

N.N-Di-p-tolyl-harnstoff $C_{15}H_{16}ON_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2N \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von Di-p-tolyl-carbamidsäure-chlorid mit konz. Ammoniak in Methanol (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **117**, 187). — Blättchen (aus Methanol). F: 163°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in heißem Methanol und Alkohol.

Di-p-tolyl-carbamidsäure-azid $C_{15}H_{14}ON_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2N \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Bei längerem Kochen von Di-p-tolyl-carbamidsäure-chlorid mit Natriumazid in Methanol (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **117**, 188). — Prismen (aus Chloroform). F: 78°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther und Alkohol, sehr leicht in Chloroform. — Zersetzt sich von 110° an, verpufft schwach beim Erhitzen über freier Flamme. Liefert beim Kochen mit Xylol 1-p-Tolyl-5-methyl-indazolon (Syst. Nr. 3567) und wenig dimeres Kohlensäure-mono-di-p-tolylhydrazon $[(CH_3 \cdot C_6H_4)_2N \cdot N : CO]_2$ (Syst. Nr. 2070). Wird durch siedenden Alkohol und durch Silbernitrat in Alkohol nicht verändert.

N-[β-Oxy-äthyl]-N-p-tolyl-harnstoff $C_{10}H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Umsetzung von [β-Oxy-äthyl]-p-toluidin mit Kaliumcyanat und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (J. D. RIEDEL, D.R.P. 414259; *C.* **1925** II, 765; *Frdl.* **15**, 229). — Süß schmeckende Krystalle (aus Benzol). F: 115—117°. Sehr leicht löslich in Wasser.

N-[β-Oxy-äthyl]-N'-phenyl-N-p-tolyl-thioharnstoff $C_{16}H_{18}ON_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus [β-Oxy-äthyl]-p-toluidin und Phenylsenföl in Alkohol oder ohne Lösungsmittel (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 1983). — F: 120°. — Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure 3-p-Tolyl-thiazolidon-(2)-anil.

N-[β-Oxy-äthyl]-N'-[4-brom-phenyl]-N-p-tolyl-thioharnstoff $C_{16}H_{17}ON_2BrS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4Br$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 1984). — F: 137°.

N-[β-Oxy-äthyl]-N'-o-tolyl-N-p-tolyl-thioharnstoff $C_{17}H_{20}ON_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 1983). — Öl.

N-[β-Oxy-äthyl]-N.N'-di-p-tolyl-thioharnstoff $C_{17}H_{20}ON_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 1983). — F: 130°.

N-[γ-Oxy-propyl]-N'-phenyl-N-p-tolyl-thioharnstoff $C_{17}H_{20}ON_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus [γ-Oxy-propyl]-p-toluidin und Phenylsenföl (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **44**, 2641). — F: 146°. — Gibt bei der Einw. von konz. Salzsäure 3-p-Tolyl-2-phenylimino-tetrahydro-1.3-thiazin (Syst. Nr. 4271).

N-[γ-Oxy-propyl]-N.N'-di-p-tolyl-thioharnstoff $C_{18}H_{22}ON_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **44**, 2641). — F: 142°.

4-p-Tolyl-1.1.2.4-tetrabenzoyl-semicarbazid $C_{36}H_{27}O_5N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N(CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Neben 4-p-Tolyl-1.2-dibenzoyl-semicarbazid beim Benzoylieren von 4-p-Tolyl-thiosemicarbazid nach SCHOTTEN-BAUMANN und mehrstündigen Kochen der in Alkohol löslichen Anteile des Reaktionsprodukts mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (FROMM, *A.* **447**, 305). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 157—158°.

Kohlensäure-phenylimid-p-tolylimid, Phenyl-p-tolyl-carbodiimid $C_{14}H_{12}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C:N \cdot C_6H_5$ (H 955). *B.* Neben anderen Produkten bei der thermischen Zersetzung von N-Oxy-N-phenyl-N'-p-tolyl-formamidin (Syst. Nr. 1932) (INGOLD, *Soc.* **125**, 96; vgl. BURKHARDT, LAPWORTH, ROBINSON, *Soc.* **127**, 2234). — Kp_{12}: 170° (I.).

[4-Chlor-phenyl]-p-tolyl-carbodiimid $C_{14}H_{11}N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C:N \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Neben anderen Produkten bei der thermischen Zersetzung von N-Oxy-N-[4-chlor-phenyl]-N'-p-tolyl-formamidin (Syst. Nr. 1932) (INGOLD, *Soc.* **125**, 99; vgl. BURKHARDT, LAPWORTH, ROBINSON, *Soc.* **127**, 2234). — Viscose Flüssigkeit. Kp_{10}: 175° (I.). — Liefert bei der Einw. von wäßrig-alkoholischer Salzsäure N-[4-Chlor-phenyl]-N'-p-tolyl-harnstoff (I.).

[4-Brom-phenyl]-p-tolyl-carbodiimid $C_{14}H_{11}N_2Br = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C:N \cdot C_6H_4Br$. *B.* Neben anderen Produkten bei der thermischen Zersetzung von N-Oxy-N-[4-brom-phenyl]-N'-p-tolyl-formamidin (Syst. Nr. 1932) (INGOLD, *Soc.* **125**, 100; vgl. BURKHARDT, LAPWORTH, ROBINSON, *Soc.* **127**, 2234). — Viscose Flüssigkeit. Kp_{10}: 188° (I.). — Liefert bei der Einw. von wäßrig-alkoholischer Salzsäure N-[4-Brom-phenyl]-N'-p-tolyl-harnstoff (I.).

Kohlensäure-bis-p-tolylimid, Di-p-tolyl-carbodiimid $C_{15}H_{14}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (H 955). Gibt mit Natriumazid in siedendem Alkohol oder mit Stickstoffwasserstoffsäure in Diisoamyläther bei 50° 1-p-Tolyl-5-p-toluidino-tetrazol (Syst. Nr. 4110) (STOLLÉ, *B.* **55**, 1293).

p-Tolylisothiocyanat, p-Tolylsenföl $C_8H_7NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CS$ (H 956; E I 427). *B.* Durch Umsetzung von mit Chloroform verdünntem p-Toluidin mit einer Suspension von 1 Mol Thiophosgen in Wasser unter starkem Rühren (DYSON, HUNTER, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 83 T; *C.* **1926** I, 3139; vgl. D., GEORGE, *Soc.* **125**, 1702, 1704). Wird beim Kochen von N.N'-Di-p-tolyl-thioharnstoff mit Acetanhydrid (H 956) nur in mäßiger Ausbeute erhalten (HUNTER, *Chem. N.* **130**, 372; *C.* **1925** II, 650). — Reinigung durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf von 140° (D., H.). — Tafeln (aus Chloroform). F: 25—26° (D., G.). Adsorption aus Petroleum-Destillaten durch Aluminiumoxyd-Gel: CHOWDHURY, BAGCHI, *J. indian chem. Soc.* **5**, 117—119; *C.* **1928** I, 2683. — Riecht angenehm anisartig (D., G.; D., H.); Verwendung in der Riechstoffindustrie: D., *Perfum. essent. Oil Rec.* **20**, 3; *C.* **1929** I, 2249.

Kupplungsprodukte aus p-Toluidin und Glykolsäure sowie weiteren acyclischen und isocyclischen Oxy-carbonsäuren.

p-Toluidinoessigsäure-anilid $C_{15}H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 958). *B.* Durch Kochen von Chloressigsäure-anilid mit 2 Mol p-Toluidin in Alkohol (BUSCH, KÄMMERER, *B.* **63** [1930], 654). Beim Behandeln von ω-p-Toluidino-acetophenon-α-oxim (F: 97°) mit Phosphorpentachlorid in eiskaltem absolutem Äther (B., K., *B.* **63**, 653). — Nadeln (aus Alkohol). F: 99°. — Spaltet beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Anilin ab. — Hydrochlorid. F: 216°.

Ein als p-Toluidinoessigsäure-anilid angesehenes Präparat (F: 161—162°), das MOTYLEWSKI (*Bl. Acad. polon.* [A] **1926**, 97; *C.* **1926** II, 392) durch Erhitzen von Chloressigsäure-anilid mit p-Toluidin und Zinkchlorid auf 180—190° erhielt, hat wahrscheinlich nicht diese Konstitution[1]).

H 958, Z. 25 v. u. statt „B. 8, 1163" lies „B. 8, 1161".

Glykolsäure-p-toluidid $C_9H_{11}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$ (H 960). Die beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 100° entstehende Verbindung $C_{18}H_{17}N_2Cl_3$ (H 960) ist das Hydrochlorid des 3-Chlor-4-p-toluidino-6-methyl-2-chlormethyl-chinolins; die daraus durch Kochen mit Alkohol und Sodalösung erhaltene Verbindung $C_{18}H_{16}N_2Cl_2$ (H 960) ist das freie 3-Chlor-4-p-toluidino-6-methyl-2-chlormethyl-chinolin (Syst. Nr. 3396) (v. BRAUN, HEYMONS, *B.* **63** [1930], 3200).

Diglykolsäure-mono-p-toluidid $C_{11}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Diglykolsäureanhydrid (Syst. Nr. 2759) und p-Toluidin in Chloroform (ANSCHÜTZ, JAEGER, *B.* **55**, 673). — Blättchen (aus Chloroform), Nadeln (aus Wasser). F: 148°.

Diglykolsäure-methylester-p-toluidid $C_{12}H_{15}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus „Diglykolmethylidsäurechlorid" (E II 3, 173) und p-Toluidin in Chloroform (ANSCHÜTZ, JAEGER, *B.* **55**, 677). — Nadeln (aus Methanol). F: 41°.

Benzylsulfonessigsäure-p-toluidid $C_{16}H_{17}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylsulfonessigsäure-azid (E II 6, 436) und p-Toluidin in Äther (CURTIUS, JEREMIAS, *J. pr.* [2] **112**, 116). — Prismen (aus Alkohol). F: 151°.

Milchsäure-p-toluidid $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ (H 963; E I 427).

H 963, Z. 20 v. o. statt „109°" lies „107°".

---

[1]) Vgl. Anilinoessigsäure-p-toluidid (H 12, 979), das bei 165° bezw. 171—172° schmilzt.

S-Aminoformyl-thiomilchsäure-p-toluidid $C_{11}H_{14}O_2N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot S \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der α-Rhodan-propionsäure (E II **3**, 211) und p-Toluidin-hydrochlorid in Wasser (FREDGA, *J. pr.* [2] **128**, 119). — Nadeln. F: 114—115°.

β-p-Toluidino-buttersäure $C_{11}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 3-tägiger Ultraviolett-Bestrahlung einer Lösung von Crotonsäure und p-Toluidin in Toluol (STOERMER, ROBERT, *B.* **55**, 1037). — Wurde nicht krystallin erhalten.

Äthylester $C_{13}H_{19}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{30}: 186—188° (STOERMER, ROBERT, *B.* **55**, 1038).

3-Oxy-benzoesäure-p-toluidid $C_{14}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus 3-Oxy-benzoylchlorid und p-Toluidin in Chloroform (ANSCHÜTZ, *A.* **442**, 41). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 163°.

3-Acetoxy-benzoesäure-p-toluidid $C_{16}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (ANSCHÜTZ, *A.* **442**, 42). — Blättchen (aus Alkohol). F: 119°.

[3-Oxy-benzoyl]-[3-oxy-benzoesäure]-p-toluidid $C_{21}H_{17}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus [3-Oxy-benzoyl]-[3-oxy-benzoylchlorid] (E II **10**, 82) und p-Toluidin in Äther (ANSCHÜTZ, *A.* **442**, 45, 46). — Blättchen (aus Alkohol). F: 234°.

[3-Acetoxy-benzoyl]-[3-oxy-benzoesäure]-p-toluidid $C_{23}H_{19}O_5N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (ANSCHÜTZ, *A.* **442**, 45). — Körnige Aggregate (aus Alkohol). F: 148°.

4-Oxy-benzoesäure-p-toluidid $C_{14}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (E I 429). *B.* Aus 4-Oxy-benzoylchlorid und p-Toluidin in Chloroform (ANSCHÜTZ, *A.* **442**, 38). — F: 203—204°.

4-Acetoxy-benzoesäure-p-toluidid $C_{16}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Acetoxy-benzoylchlorid und p-Toluidin in Äther (ANSCHÜTZ, *A.* **442**, 39). Beim Erwärmen von 4-Oxy-benzoesäure-p-toluidid mit Acetanhydrid (A.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 174—175°.

[4-Acetoxy-benzoyl]-[4-oxy-benzoesäure]-p-toluidid $C_{23}H_{19}O_5N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus [4-Acetoxy-benzoyl]-[4-oxy-benzoylchlorid] (E II **10**, 100) und p-Toluidin in Chloroform (ANSCHÜTZ, *A.* **442**, 40). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 212—213° (Zers.).

Mandelsäure-p-toluidid $C_{15}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ (H 966). Gibt beim Aufbewahren mit konz. Schwefelsäure 5-Methyl-3-phenyl-oxindol (Syst. Nr. 3187) (MEISENHEIMER, MEIS, *B.* **57**, 297).

2-Oxy-3-methyl-benzoesäure-p-toluidid, o-Kresotinsäure-p-toluidid $C_{15}H_{15}O_2N$, Formel I. *B.* Aus o-Kresotinsäure-chlorid und p-Toluidin in Toluol in Gegenwart von Soda (RYBERG, *Textile Colorist* **51**, 514; *C.* **1929** II, 2886). — Krystalle (aus Methanol). F: 153°.

I. $CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$; $\cdot OH$; $\cdot CH_3$

II. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO$; $\cdot O \cdot CO \cdot$; HO; CH_3; $\cdot CH_3$

[2-Oxy-3-methyl-benzoyl]-[2-oxy-3-methyl-benzoesäure]-p-toluidid, o-Kresotoyl-o-kresotinsäure-p-toluidid $C_{23}H_{21}O_4N$, Formel II. *B.* Beim Behandeln von α-Di-o-kresotid (Syst. Nr. 2767) mit p-Toluidin in Chloroform (ANSCHÜTZ, *A.* **439**, 12). — Nadeln (aus Chloroform). F: 184°.

[6-Oxy-3-methyl-benzoyl]-[6-oxy-3-methyl-benzoesäure]-p-toluidid, p-Kresotoyl-p-kresotinsäure-p-toluidid $C_{23}H_{21}O_4N$, Formel III. *B.* Durch Einw. von p-Toluidin auf α-Di-p-kresotid (Syst. Nr. 2767) oder auf [6-Oxy-3-methyl-benzoyl]-[6-oxy-3-methyl-benzoylchlorid] (E II **10**, 135) (ANSCHÜTZ, *A.* **439**, 19). — Krystalle. F: 176—177°.

III. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO$; $\cdot O \cdot CO \cdot$; CH_3; $CH_3 \cdot$; OH

IV. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO$; $\cdot O \cdot CO \cdot$; $\cdot CH_3$; OH; CH_3

[2-Oxy-4-methyl-benzoyl]-[2-oxy-4-methyl-benzoesäure]-p-toluidid, m-Kresotoyl-m-kresotinsäure-p-toluidid $C_{23}H_{21}O_4N$, Formel IV. *B.* Durch Einw. von p-Toluidin auf α-Di-m-kresotid (Syst. Nr. 2767) (ANSCHÜTZ, *A.* **439**, 15). — Nadeln (aus Alkohol). F: 202°.

4-Methoxy-zimtsäure-p-toluidid $C_{17}H_{17}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-cinnamoylchlorid und p-Toluidin (STOERMER, WODARG, *B.* **61**, 2325). — F: 161°.

4-Äthoxy-zimtsäure-p-toluidid $C_{18}H_{19}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. Aus Alkohol. F: 164° (STOERMER, WODARG, *B.* **61**, 2326).

4-Propyloxy-zimtsäure-p-toluidid $C_{19}H_{21}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. F: 166—167° (STOERMER, WODARG, *B.* **61**, 2327).

4-Butyloxy-zimtsäure-p-toluidid $C_{20}H_{23}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. Aus Alkohol. F: 146—147° (STOERMER, WODARG, *B.* **61**, 2328).

4-Methoxy-cinnamylidenessigsäure-p-toluidid $C_{19}H_{19}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-cinnamylidenessigsäure-chlorid und p-Toluidin in Benzol (VORLÄNDER, GIESELER, *J. pr.* [2] **121**, 251). — Nadeln (aus Alkohol oder Aceton). F: 214° (korr.); die Schmelze ist monotrop krystallin-flüssig.

4-Oxy-naphthoesäure-(1)-p-toluidid $C_{18}H_{15}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 4-Oxy-naphthoesäure-(1)-methylester mit p-Toluidin (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 405440; *C.* **1925** I, 441; *Frdl.* **14**, 472). — Krystalle (aus Methanol). F: 214—215°.

3-Oxy-naphthoesäure-(2)-p-toluidid, Cibanaphthol RT $C_{18}H_{15}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot OH$ (E I 429). Gibt beim Behandeln mit Chlorsulfonsäuremethylester in Tetrachloräthan bei 100—110° und nachfolgenden Erwärmen mit verd. Sodalösung 4-Sulfo-3-oxy-naphthoesäure-(2)-p-toluidid (I. G. Farbenind., D.R.P. 482944; *C.* **1930** I, 441; *Frdl.* **16**, 506). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen auf der Faser: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 403991; *C.* **1925** I, 1016; *Frdl.* **14**, 1035; I. G. Farbenind., D.R.P. 497000; *Frdl.* **16**, 923; L. DISERENS, Die neuesten Fortschritte in der Anwendung der Farbstoffe, 2. Aufl., Bd. I [Basel 1946], S. 350.

β-[4-Methoxy-phenyl]-β-[naphthyl-(1)]-propionsäure-p-toluidid $C_{27}H_{25}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_{10}H_7)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. F: 176—177° (FOSSE, *A. ch.* [9] **18**, 109).

2.6-Dimethoxy-4-methyl-benzoesäure-p-toluidid $C_{17}H_{19}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.6-Dimethoxy-4-methyl-benzoylchlorid und p-Toluidin in Benzol (ROBERTSON, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 2200). — Nadeln (aus Petroläther). F: 168—169°. Ziemlich leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwer in Benzol und Petroläther.

In saurer Lösung linksdrehendes N-p-Tolyl-asparagin $C_{11}H_{14}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. Zur Konfiguration vgl. LUTZ, *B.* **62**, 1920. — *B.* Aus l-(—)-α-Brombernsteinsäure-α'-amid (E II **2**, 560) und p-Toluidin in verd. Methanol (L., *B.* **62**, 1881). — Krystalle (aus Wasser). F: 100—101°. In saurer Lösung (c = 1,1) ist $[\alpha]_D^{20}$: —34,2° (1 Mol Salzsäure), —48,6° (3 Mol Salzsäure), —53,1° (8 Mol Salzsäure), —55,8° (20 Mol Salzsäure); in alkal. Lösung ist $[\alpha]_D^{20}$: +9,4° (1 Mol Natronlauge), +8,1° (10 Mol Natronlauge) (L., *B.* **62**, 1919, 1920). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in verd. Säuren und Alkalien.

„Methylmalon-p-toluidid-disulfid" $C_{36}H_{38}O_4N_4S_2 = [(CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO)_2C(CH_3)\cdot S—]_2$ (?) s. S. 509.

α-Oxy-β-methyl-glutarsäure-di-p-toluidid $C_{20}H_{24}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von α-Oxy-β-methyl-glutarsäure mit p-Toluidin (INGOLD, *Soc.* **121**, 2688). — Blättchen (aus Alkohol). F: 235—236°.

3.4.5-Trimethoxy-benzoesäure-p-toluidid, Trimethyläthergallussäure-p-toluidid $C_{17}H_{19}O_4N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Trimethyläthergallussäure-chlorid und p-Toluidin in Äther (SONN, MEYER, *B.* **58**, 1098). — Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 154°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Aceton, Alkohol, Eisessig und Benzol, unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser.

3.4.5-Trimethoxy-benzoesäure-p-tolylimid-chlorid, Trimethyläthergallussäure-p-tolylimid-chlorid $C_{17}H_{18}O_3NCl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CCl\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Erwärmen von Trimethyläthergallussäure-p-toluidid mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (SONN, MEYER, *B.* **58**, 1098). — Pulver. F: 108—109°. — Gibt bei der Einw. von Zinn(II)-chlorid in Äther das Zinndoppelsalz des N-[α-Oxy-3.4.5-trimethoxy-benzyl]-p-toluidins (S. 500).

[l-Arabonsäure]-p-toluidid $C_{12}H_{17}O_5N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot [CH(OH)]_3\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen des Lactons der l-Arabonsäure mit p-Toluidin auf 150° (VAN MARLE, *R.* **39**, 570). — Krystalle. F: 200°. $[\alpha]_D^{17}$: +68,2° (Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser.

Di-p-toluidid der niedrigerschmelzenden inaktiven α.α'-Dioxy-glutarsäure $C_{19}H_{22}O_4N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch kurzes Kochen der entsprechenden Säure (E II **3**, 341) oder ihres Lactons (Syst. Nr. 2624) mit überschüssigem p-Toluidin (INGOLD, *Soc.* **119**, 324). — Nadeln (aus Alkohol). F: 179°. Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol.

Di-p-toluidid der höherschmelzenden inaktiven α.α'-Dioxy-glutarsäure $C_{19}H_{22}O_4N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (INGOLD, *Soc.* **119**, 323). — Krystalle (aus Alkohol). F: 232°. Schwer löslich in siedendem Alkohol.

Di-p-toluidid der α.α'-Dioxy-β-methyl-glutarsäure A $C_{20}H_{24}O_4N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch kurzes Kochen von α.α'-Dioxy-β-methyl-glutarsäure-lacton (F: 136°) (Syst. Nr. 2624) mit überschüssigem p-Toluidin (INGOLD, *Soc.* **121**, 2691). — Nadeln (aus Alkohol + Aceton). F: 207°. Schwer löslich in heißem Alkohol.

Di-p-toluidid der α.α'-Dioxy-β-methyl-glutarsäure B $C_{20}H_{24}O_4N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch kurzes Kochen von α.α'-Dioxy-β-methyl-glutarsäure-lacton (F: 118°) (Syst. Nr. 2624) mit überschüssigem p-Toluidin (INGOLD, *Soc.* **121**, 2692). — Nadeln (aus Alkohol). F: 187°. Leicht löslich in Alkohol.

[d-Gluconsäure]-p-toluidid $C_{13}H_{19}O_6N$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen des Lactons der d-Gluconsäure mit p-Toluidin auf 120° (VAN MARLE, *R.* **39**, 567). — Krystalle (aus 70%igem Alkohol). F: 181°. $[\alpha]_D^{14}$: +50,9° (Wasser).

[d-Mannonsäure]-p-toluidid $C_{13}H_{19}O_6N$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (VAN WIJK, *R.* **40**, 235). — Krystallinisch (aus Alkohol). F: 179° (Zers.). $[\alpha]_D^{10}$: —18,1° (Wasser; c = 0,3).

[d-Galaktonsäure]-p-toluidid $C_{13}H_{19}O_6N$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (VAN MARLE, *R.* **39**, 568). — Blättchen. F: 224° (Zers.). $[\alpha]_D^{16}$: +72,9° (Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Kupplungsprodukte aus p-Toluidin und Oxo-carbonsäuren sowie Oxy-oxo-carbonsäuren.

Oximinoessigsäure-p-toluidid $C_9H_{10}O_2N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH : N \cdot OH$ (E I 430). Zur Bildung durch Umsetzung von p-Toluidin mit Chloralhydrat und Hydroxylaminsulfat vgl. MAYER, SCHÄFER, ROSENBACH, *Ar.* **1929**, 578.

Acetessigsäure-p-toluidid $C_{11}H_{13}O_2N$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ (H 970; E I 430). *B.* Beim Erhitzen von Acetessigester mit p-Toluidin (vgl. H 970) im Rohr auf 120—125° (NAIK, AVASARE, *Soc.* **121**, 2594) oder in Gegenwart von wenig Pyridin in Xylol auf ca. 135° (FIERZ-DAVID, ZIEGLER, *Helv.* **11**, 779). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 95° (N., A.; F.-D.). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin (N., A.). — Liefert bei der Einw. von Dischwefeldichlorid in siedendem Benzol eine Verbindung $C_{11}H_{11}O_2NS_2$ (s. u.) (N., A.).

Verbindung $C_{11}H_{11}O_2NS_2$. *B.* s. o. — Zersetzt sich von 120° an, schmilzt bei 140° (NAIK, AVASARE, *Soc.* **121**, 2594). — Gibt beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,5) ein Dinitroderivat $C_{11}H_9O_6N_3S_2$, das sich bei 170° zersetzt.

Acetylthioessigsäure-p-toluidid $C_{11}H_{13}ONS$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Diacetylthioessigsäure-p-toluidid (S. 522) mit verd. Kalilauge (WORRALL, *Am. Soc.* **42**, 1059). — Blaßgelbe mikroskopische Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 68—69°.

Lävulinsäure-p-toluidid $C_{12}H_{15}O_2N$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von p-Toluidin auf 5-Oxo-2-methyl-4.5-dihydro-furan (Syst. Nr. 2460) oder auf γ-Acetoxy-γ-valerolacton (Syst. Nr. 2506) (LUKEŠ, PRELOG, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 284; *C.* **1929** II, 719). — Schuppen. F: 108—109°.

Trimethylbrenztraubensäure-[p-toluidid-oxim], p-Toluidinoisonitrosopinakolin $C_{13}H_{18}O_2N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$ bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Aufbewahren von Trimethylbrenztraubenhydroximsäurechlorid (E II **3**, 439) mit 2 Mol p-Toluidin in Äther (RHEINBOLDT, SCHMITZ-DUMONT, *A.* **444**, 124). — Nadeln (aus Benzin). F: 123—124° (Zers.). Leicht löslich in Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol, fast unlöslich in Petroläther.

Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-p-toluidid $C_{14}H_{17}O_2N$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot HC{<}{}^{CO \cdot CH_2}_{CH_2 \cdot CH_2}{>}CH_2$. *B.* Durch Erhitzen von Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester mit 2 Mol p-Toluidin auf 160° oder mit 1 Mol p-Toluidin auf 192—193° (SEN, BASU, *J. indian chem. Soc.* **6**, 315; *C.* **1929** II, 1007). — Krystalle (aus Äther). F: 108—109°. Unlöslich in Alkalien. Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine violette Färbung. — Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad erhält man 3-Methyl-5.6.7.8-tetrahydrophenanthridon (Syst. Nr. 3115).

[d-Campher]-carbonsäure-(3)-p-toluidid, d-Camphocarbonsäure-p-toluidid $C_{18}H_{23}O_2N$ = $C_8H_{14}{<}{}^{CO}_{CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3}$. *B.* Aus d-Camphocarbonsäure-chlorid (E II **10**, 444) und p-Toluidin (STAUDINGER, SCHOTZ, *B.* **53**, 1113). Durch Erhitzen von „cis-Dicamphocyclobutan-

dion" (E II 10, 443) oder „trans-Dicamphocyclobutandion" (E II 10, 443) mit p-Toluidin auf 105° (St., Sch., *B.* 58, 1121). — Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 102,5—103,5°.

2-Nitro-phenylbrenztraubensäure-äthylester-p-tolylimid $C_{18}H_{18}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Nitro-phenylbrenztraubensäure-äthylester mit p-Toluidin auf dem Wasserbad (Wislicenus, Thoma, *A.* 436, 48). — Dunkelrote Krystalle (aus Alkohol). F: 90,5—91,5°.

4-Nitro-phenylbrenztraubensäure-äthylester-p-tolylimid $C_{18}H_{18}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Nitro-phenylbrenztraubensäure-äthylester und p-Toluidin bei 110—115° (Wislicenus, Schultz, *A.* 436, 60). — Scharlachrote Prismen (aus Alkohol). F: 97°.

Propiophenon-carbonsäure-(2)-p-toluidid $C_{17}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_2H_5$. Vgl. 2-p-Tolyl-3-oxy-3-äthyl-phthalimidin, E I 21, 458.

Benzylidenbrenztraubensäure-p-tolylimid, Cinnamoylameisensäure-p-tolylimid $C_{17}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C(CO_2H) \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylidenbrenztraubensäure und p-Toluidin in Alkohol (Bodforss, *A.* 455, 57). — Gelbe mikroskopische Nadeln. F: 139° (Zers.). Schwer löslich. — Lagert sich bei kurzem Kochen in Eisessig in 1-p-Tolyl-4.5-dioxo-2-phenyl-pyrrolidin um (B., *A.* 455, 60). Beim Erwärmen mit 4-Amino-phenol in Alkohol entstehen p-Toluidin und Benzylidenbrenztraubensäure-[4-oxy-anil].

β-p-Tolylimino-α-[naphthyl-(1)]-propionsäure-äthylester, p-Tolylimid des α-Naphthyl-formyl-essigsäure-äthylesters bzw. **β-p-Toluidino-α-[naphthyl-(1)]-acrylsäure-äthylester** $C_{22}H_{21}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : CH \cdot CH(C_{10}H_7) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bzw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH : C(C_{10}H_7) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Aufbewahren von α-Naphthyl-formyl-essigsäure-äthylester mit p-Toluidin (Wislicenus, Butterfass, Koken, *A.* 436, 75). — Krystalle (aus Ligroin). F: 90—91°. — Liefert beim Erhitzen auf 250—260° 4-Oxy-6-methyl-3-α-naphthyl-chinolin (Syst. Nr. 3121).

β-p-Tolylimino-α-[naphthyl-(1)]-propionsäure-nitril, p-Tolylimid des α-Naphthyl-formyl-essigsäure-nitrils bzw. **β-p-Toluidino-α-[naphthyl-(1)]-acrylsäure-nitril** $C_{20}H_{16}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : CH \cdot CH(C_{10}H_7) \cdot CN$ bzw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH : C(C_{10}H_7) \cdot CN$. *B.* Durch Erwärmen von α-Naphthyl-formyl-essigsäure-nitril mit p-Toluidin in absol. Alkohol (Wislicenus, Butterfass, Koken, *A.* 436, 74). — Prismen (aus Alkohol). F: 142°.

β-p-Tolylimino-α-[naphthyl-(2)]-propionsäure-nitril, p-Tolylimid des β-Naphthyl-formyl-essigsäure-nitrils bzw. **β-p-Toluidino-α-[naphthyl-(2)]-acrylsäure-nitril** $C_{20}H_{16}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : CH \cdot CH(C_{10}H_7) \cdot CN$ bzw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH : C(C_{10}H_7) \cdot CN$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Wislicenus, Riethmüller, *A.* 436, 85). — Gelbbraune Nadeln (aus Eisessig), gelbgrüne Krystalle (aus Alkohol). F: 199—201°.

p-Tolylimid des Fluorenoxalsäure-äthylesters $C_{24}H_{21}O_2N =$

$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot HC \langle {C_6H_4 \atop C_6H_4}$. *B.* Durch Erhitzen von Fluorenoxalsäure-äthylester (E II 10, 537) mit p-Toluidin (Wislicenus, Weitemeyer, *A.* 436, 5). — Orangegelbe Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Äther und Benzol, mäßig in kaltem Alkohol und Eisessig, schwer in Ligroin.

p-Tolylimid des 2-Nitro-fluorenoxalsäure-äthylesters $C_{24}H_{20}O_4N_2 =$

$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot HC \langle {C_6H_3 \cdot NO_2 \atop C_6H_4}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Wislicenus, Weitemeyer, *A.* 436, 9). — Hellrote Krystalle (aus Eisessig oder Alkohol). F: 164°.

Diacetylthioessigsäure-p-toluidid $C_{13}H_{15}O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Acetylacetons und p-Tolylsenföl in Äther (Worrall, *Am. Soc.* 42, 1059). — Gelbe Tafeln (aus Benzol). F: 132—133°. — Gibt beim Behandeln mit verd. Kalilauge Acetylthioessigsäure-p-toluidid. Beim Kochen mit Hydroxylamin in Alkohol erhält man 5-Methyl-Δ^4-isoxazolon-(3)-p-tolylimid (Syst. Nr. 4272).

Mesoxalsäure-amid-p-toluidid $C_{10}H_{10}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von feuchtem Chlorwasserstoff auf [Mesoxalsäure-amid-p-toluidid]-oxim-N-methyläther vom Schmelzpunkt 200° in Chloroform (Plowman, Whiteley, *Soc.* 125, 601). — Gelb. F: 222° (Zers.). — Geht an feuchter Luft sowie beim Umkrystallisieren aus verd. Essigsäure in das Hydrat über. Gibt mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in absol. Alkohol die β-Form und geringe Mengen der α-Form des Oximinomalonsäure-amid-p-toluidids (S. 524); in wäßrig-alkoholischer Lösung erhält man Hydroxylamino-tartronsäure-amid-p-toluidid (S. 524) (Plowman, Whiteley, *Soc.* 125, 602). Gibt mit O-Methyl-hydroxylamin-hydrochlorid

und Natriumacetat in wäßr. Alkohol [O-Methyl-hydroxylamino]-tartronsäure-amid-p-toluidid (S. 525; reagiert analog mit N-Methyl-hydroxylamin-hydrochlorid (P., WH., *Soc.* **125**, 603). Liefert mit Phenylhydrazin in Alkohol beim Erwärmen Phenylhydrazino-tartronsäure-amid-p-toluidid (P., WH., *Soc.* **125**, 602).

Hydrat, Dioxymalonsäure-amid-p-toluidid $C_{10}H_{12}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C(OH)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* s. o. — Farblose Tafeln (aus verd. Essigsäure). Wird im Vakuum bei 130° bis 140° wasserfrei. F: 222° (Zers.) (PLOWMAN, WHITELEY, *Soc.* **125**, 602).

Mesoxalsäure-di-p-toluidid $C_{17}H_{16}O_3N_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO)_2CO$ (H 972). *B.* Das Hydrat entsteht beim Einleiten von feuchtem Chlorwasserstoff in eine Lösung von [Mesoxalsäure-di-p-toluidid]-oxim-N-methyläther (s. u.) (F: 182°) in Chloroform, neben [Mesoxalsäure-di-p-toluidid]-oxim-O-methyläther (S. 525) (PLOWMAN, WHITELEY, *Soc.* **125**, 596). — Orangegelbe Tafeln (aus Petroläther). F: 192° (Zers.). — Gibt in Gegenwart von Natriumacetat mit Hydroxylamin-hydrochlorid in absol. Alkohol die farblose Form des Oximinomalonsäure-di-p-toluidids (S. 525), in verd. Alkohol Hydroxylamino-tartronsäure-di-p-toluidid (S. 525), mit O-Methyl-hydroxylamin-hydrochlorid in verd. Alkohol [O-Methyl-hydroxylamino]-tartronsäure-di-p-toluidid (S. 525), mit N-Methyl-hydroxylamin-hydrochlorid [Mesoxalsäure-di-p-toluidid]-oxim-N-methyläther (s. u.) (PLOWMAN, WHITELEY, *Soc.* **125**, 597).

Hydrat, Dioxymalonsäure-di-p-toluidid $C_{17}H_{18}O_4N_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO)_2C(OH)_2$ (H 972). Nadeln (aus verd. Essigsäure); wird bei längerem Kochen mit Benzin (Kp: 100—120°) wasserfrei. F: 192° (Zers.) (PLOWMAN, WHITELEY, *Soc.* **125**, 597).

[Mesoxalsäure-amid-p-toluidid]-oxim-N-methyläther $C_{11}H_{13}O_3N_3 = \begin{matrix} CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \\ H_2N \cdot CO \end{matrix} > C{:}N(CH_3){:}O$. Zur Konfiguration der unter a) und b) beschriebenen Formen vgl. PLOWMAN, WHITELEY, *Soc.* **125**, 594.

a) Bei 150° schmelzende Form. *B.* Aus der β'-Form und der γ'-Form des Oximinomalonsäure-amid-p-toluidids und Diazomethan in Äther (PLOWMAN, WHITELEY, *Soc.* **125**, 593, 601). — Farblose Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser oder verd. Methanol). Gibt das Wasser im Vakuum über Phosphorpentoxyd unter Gelbfärbung ab. Schmilzt wasserhaltig und wasserfrei bei 150° (Zers.). — Die wasserfreie Substanz geht an feuchter Luft wieder in das farblose Hydrat über. Das Hydrat wandelt sich beim Kochen mit absol. Methanol oder Alkohol oder beim Behandeln mit Säuren in die bei 200° schmelzende Form um.

b) Bei 200° schmelzende Form. *B.* Aus der α-, β- und γ-Form des Oximinomalonsäure-amid-p-toluidids durch Einw. von Diazomethan in Äther; entsteht aus der α- und γ-Form auch durch Behandlung mit Dimethylsulfat in Kaliumcarbonat-Lösung (PLOWMAN, WHITELEY, *Soc.* **125**, 593, 601). Weitere Bildungen s. im vorangehenden und im folgenden Abschnitt. — Hellgelbe Nadeln (aus Methanol + Eisessig). F: 200° (Zers.). Unlöslich in Äther, schwer löslich in Benzol, ziemlich leicht in Chloroform, Alkohol und Methanol. — Beim Einleiten von feuchtem Chlorwasserstoff in eine Lösung in Chloroform entstehen Mesoxalsäure-amid-p-toluidid, N-Methylhydroxylamin und wenig [Mesoxalsäure-amid-p-toluidid]-oxim-O-methyläther vom Schmelzpunkt 204°.

c) Bei 174° schmelzende Hydratform, [N-Methyl-hydroxylamino]-tartronsäure-amid-p-toluidid $C_{11}H_{15}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CO \cdot NH_2)(OH) \cdot N(CH_3) \cdot OH$. *B.* Neben der bei 200° schmelzenden Form bei der Umsetzung von Mesoxalsäure-amid-p-toluidid mit N-Methyl-hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumacetat in wäßr. Alkohol (PLOWMAN, WHITELEY, *Soc.* **125**, 603). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 174° (Zers.). Unlöslich in verd. Alkohol. — Läßt sich nicht in eine wasserfreie Form überführen.

[Mesoxalsäure-di-p-toluidid]-oxim-N-methyläther $C_{18}H_{19}O_3N_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO)_2C{:}N(CH_3){:}O$. *B.* Aus Mesoxalsäure-di-p-toluidid, N-Methyl-hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumacetat in alkoh. Lösung (PLOWMAN, WHITELEY, *Soc.* **125**, 598). Beim Behandeln von Oximinomalonsäure-di-p-toluidid mit Diazomethan in Äther (P., WH., *Soc.* **125**, 596). — Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 182° (Zers.). Leicht löslich in Eisessig, Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol und Methanol. — Geht beim Umkrystallisieren aus Benzin in [Mesoxalsäure-di-p-toluidid]-oxim-O-methyläther über. Beim Einleiten von feuchtem Chlorwasserstoff in eine Lösung in Chloroform erfolgt teils Umlagerung in das eben genannte Isomere, teils Hydrolyse zu Mesoxalsäure-di-p-toluidid und N-Methyl-hydroxylamin.

Oximinomalonsäure-amid-p-toluidid, [Mesoxalsäure-amid-p-toluidid]-oxim $C_{10}H_{11}O_3N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C({:}N \cdot OH) \cdot CO \cdot NH_2$ (vgl. H 972). Existiert in drei gelben und zwei farblosen Formen; die gelben Formen werden als Isoxime $RR'C\overset{}{\underset{O}{<\!\!>}}NH$ bzw. $RR'C{:}NH{:}O$, die farblosen Formen als wahre Oxime $RR'C{:}N \cdot OH$ aufgefaßt; zur Konstitution und Konfiguration vgl. PLOWMAN, WHITELEY, *Soc.* **125**, 590. Die Mol.-Gewichte sind in Naphthalin oder Phenol kryoskopisch bestimmt (P., WH., *Soc.* **125**, 598, 599). Über eine Hydratform s. S. 524

a) Gelbe Form vom Schmelzpunkt 184°, α-Form (H 972). *B.* Entsteht bei der Einw. von Nitrosylchlorid auf Malonsäure-amid-p-toluidid (H 972) in Chloroform als einziges Reaktionsprodukt (PLOWMAN, WHITELEY, *Soc.* **125**, 598). — Gelbe Nadeln oder Prismen (aus Toluol oder Äthylacetat). F: 184°. Schwerer löslich als die übrigen Isomeren, sehr schwer löslich in Wasser. — Die beim Umkrystallisieren erhaltenen Mutterlaugen scheiden beim Verdunsten die β-Form aus. Beim Einleiten von feuchtem Chlorwasserstoff in eine Chloroform-Lösung bei Raumtemperatur bildet sich die β'-Form.

b) Farblose Form vom Schmelzpunkt 157°, β-Form. *B.* Neben geringeren Mengen der α-Form bei der Umsetzung von Mesoxalsäure-amid-p-toluidid mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumacetat in absol. Alkohol sowie beim Kochen des Hydrats (s. u.) mit Alkohol (PLOWMAN, WHITELEY, *Soc.* **125**, 602). Bildung aus der α-Form s. o.; wird am leichtesten aus der β'-Form (s. u.) gewonnen (P., WH., *Soc.* **125**, 599). — Farblose Nadeln (aus Wasser). F: 157°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Essigester, schwerer in Chloroform, Toluol und Ameisensäure. — Geht beim Umkrystallisieren aus Eisessig oder beim Sättigen einer Lösung in Chloroform mit feuchtem Chlorwasserstoff und nachfolgenden Kochen in die α-Form, beim Umkrystallisieren aus Benzol oder besser Toluol in die γ-Form über (PL., WH., *Soc.* **125**, 604).

c) Farblose Form vom Schmelzpunkt 175°, β'-Form. Bildung aus der α-Form s. o. bei dieser. — Farblose Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 175° (PLOWMAN, WHITELEY, *Soc.* **125**, 599). Sehr leicht löslich in Essigester, Alkohol und Eisessig, löslich in Toluol, Chloroform und Ameisensäure, schwer löslich in Wasser. — Läßt sich durch Behandlung mit feuchtem Chlorwasserstoff in Chloroform und nachfolgendes Kochen in die α-Form, durch Krystallisation aus trockenem Chloroform, Benzol oder Toluol in die γ'-Form überführen. Geht beim Krystallisieren aus sehr wenig Wasser enthaltendem Alkohol in ein Gemisch der α- und β-Form über, das beim Auflösen in der Mutterlauge und Eingießen in Wasser die reine β-Form ausscheidet.

d) Gelbe Form vom Schmelzpunkt 157°, γ-Form. Bildung aus der β-Form s. o. bei dieser. — Gelbe Krystalle (aus Toluol). F: 157° (PLOWMAN, WHITELEY, *Soc.* **125**, 598). — Läßt sich durch Behandlung mit feuchtem Chlorwasserstoff in Chloroform und nachfolgendes Kochen in die α-Form, durch Krystallisation aus hydroxylhaltigen Lösungsmitteln in die β-Form überführen.

e) Gelbe Form vom Schmelzpunkt 175°, γ'-Form. Bildung aus der β'-Form s. o. — Gelbe Prismen (aus Chloroform, Benzol oder Toluol). Geht bei 130° in die β'-Form über und schmilzt dann bei 175° (PLOWMAN, WHITELEY, *Soc.* **125**. 599). Geht beim Behandeln mit feuchtem Chlorwasserstoff in Chloroform und nachfolgenden Kochen in die α-Form über.

f) Hydrat, Hydroxylamino-tartronsäure-amid-p-toluidid $C_{10}H_{13}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C(OH)(NH \cdot OH) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Mesoxalsäure-amid-p-toluidid, Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumacetat in heißem verdünntem Alkohol (PLOWMAN, WHITELEY, *Soc.* **125**, 602). — Farblose mikroskopische Nadeln. F: 155° (Zers.). — Gibt sehr leicht, z. B. beim Kochen mit Alkohol, Wasser ab und liefert dabei die β-Form und geringe Mengen der α-Form des [Mesoxalsäure-amid-p-toluidid]-oxims.

Chemisches Verhalten der Oximinomalonsäure-amid-p-toluidide. Gegenseitige Umwandlungen s. bei den einzelnen Isomeren; vgl. a. PLOWMAN, WHITELEY, *Soc.* **125**, 590. Die α-Form, die β-Form und die γ-Form geben beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Äther p-Tolyloxamidsäure-nitril, Ammoniak und Kohlendioxyd; die β'-Form und die γ'-Form geben p-Toluidin-hydrochlorid, Oxamid und etwas p-Tolyl-oxamid (P., WH., *Soc.* **125**, 590). Bei der Einw. von Methyljodid und Silberoxyd in Benzol erhält man aus der α-, β- und γ-Form den O-Methyläther vom Schmelzpunkt 204° (s. u.), aus der β'- und γ'-Form den O-Methyläther vom Schmelzpunkt 155° (S. 525) (P., WH., *Soc.* **125**, 600). Mit Diazomethan liefert die α-, β- und γ-Form den N-Methyläther vom Schmelzpunkt 200° (S. 523), die β'- und γ'-Form den N-Methyläther von Schmelzpunkt 150° (S. 523); der N-Methyläther vom Schmelzpunkt 200° bildet sich auch beim Behandeln der α- oder γ-Form mit Dimethylsulfat und Kaliumcarbonat-Lösung (P., WH., *Soc.* **125**, 601). Beim Erwärmen mit Acetanhydrid erhält man aus der α-Form ein Acetylderivat vom Schmelzpunkt 132° (S. 525), aus der β'- und γ'-Form ein Acetylderivat vom Schmelzpunkt 165° (S. 525); die β-Form und die γ-Form geben das Acetylderivat vom Schmelzpunkt 165° und andere Produkte (P., WH., *Soc.* **125**, 603).

[Mesoxalsäure-amid-p-toluidid]-oxim-O-methyläther $C_{11}H_{13}O_3N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C(:N \cdot O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. Zur Konfiguration der unter a) und b) beschriebenen Formen vgl. PLOWMAN, WHITELEY, *Soc.* **125**, 594.

a) Bei 204° schmelzende Form. *B.* Durch Umsetzung der α-, β- oder γ-Form des [Mesoxalsäure-amid-p-toluidid]-oxims mit Methyljodid in Gegenwart von Silberoxyd in Benzol (PLOWMAN, WHITELEY, *Soc.* **125**, 600). Beim Umkrystallisieren der Hydratform (S. 525) aus Eisessig (P., WH., *Soc.* **125**, 603). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 204°. Sehr leicht löslich in Essigester, Alkohol und Methanol, schwer in Benzol.

b) Bei 155° schmelzende Form. *B.* Durch Einw. von Methyljodid und Silberoxyd auf die β'- oder γ'-Form des [Mesoxalsäure-amid-p-toluidid]-oxims in Benzol (PLOWMAN, WHITELEY, *Soc.* **125**, 600). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 155°.

c) Hydrat, [O-Methyl-hydroxylamino]-tartronsäure-amid-p-toluidid $C_{11}H_{15}O_4N_3$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C(OH)(NH \cdot O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Mesoxalsäure-amid-p-toluidid und O-Methyl-hydroxylamin-hydrochlorid bei Gegenwart von Natriumacetat in verd. Alkohol (PLOWMAN, WHITELEY, *Soc.* **125**, 603). — Nadeln (aus Essigester). F: 179° (Zers.). — Geht beim Umkrystallisieren aus Eisessig in die bei 204° schmelzende Form über.

[Mesoxalsäure - amid - p - toluidid] - oximacetat $C_{12}H_{13}O_4N_3$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$.

a) Bei 132° schmelzende Form. *B.* Aus der α-Form des [Mesoxalsäure-amid-p-toluidid]-oxims beim Erwärmen mit Acetanhydrid (PLOWMAN, WHITELEY, *Soc.* **125**, 603). — Mikroskopische Nadeln (aus Chloroform). F: 132° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Chloroform, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Erwärmen mit verd. Alkali oder Mineralsäuren ein Gemisch aus der α- und β-Form des [Mesoxalsäure-amid-p-toluidid]-oxims.

b) Bei 165° schmelzende Form. *B.* Aus der β'- oder γ'-Form des [Mesoxalsäure-amid-p-toluidid]-oxims beim Erwärmen mit Acetanhydrid (PLOWMAN, WHITELEY, *Soc.* **125**, 604). Neben anderen Produkten bei analoger Behandlung der β- oder γ-Form des [Mesoxalsäure-amid-p-toluidid]-oxims (P., WH.). — Mikroskopische Nadeln (aus Chloroform). F: 165° (Zers.). Gleicht in der Löslichkeit der bei 132° schmelzenden Form. — Gibt bei der Verseifung die β'-Form des [Mesoxalsäure-amid-p-toluidid]-oxims.

Oximinomalonsäure - di - p - toluidid, [Mesoxalsäure - di - p - toluidid] - oxim $C_{17}H_{17}O_3N_3$ = $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO)_2C:N \cdot OH$ (H 972). *B.* Die farblose Form bildet sich bei der Umsetzung von Mesoxalsäure-di-p-toluidid mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumacetat in absol. Alkohol (PLOWMAN, WHITELEY, *Soc.* **125**, 597). Die gelbe Form entsteht beim Kochen des Hydrats (s. u.) mit Eisessig (PL., WH.). — Gibt mit Methyljodid und Silberoxyd in Benzol den O-Methyläther (s. u.), mit Diazomethan in Äther den N-Methyläther (S. 523).

Hydrat, Hydroxylaminotartronsäure-di-p-toluidid $C_{17}H_{19}O_4N_3$ = $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO)_2C(OH) \cdot NH \cdot OH$. *B.* Aus Mesoxalsäure-di-p-toluidid, Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in heißem verdünntem Alkohol (PLOWMAN, WHITELEY, *Soc.* **125**, 597). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 180° (Zers.). Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Geht beim Erhitzen mit Eisessig in die gelbe Form des [Mesoxalsäure-di-p-toluidid]-oxims über.

[Mesoxalsäure-di-p-toluidid]-oxim-O-methyläther $C_{18}H_{19}O_3N_3$ = $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO)_2C:N \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzung von Mesoxalsäure-di-p-toluidid-oxim mit Methyljodid und Silberoxyd in Benzol (PLOWMAN, WHITELEY, *Soc.* **125**, 596). Beim Umkrystallisieren von [Mesoxalsäure-di-p-toluidid]-oxim-N-methyläther (S. 523) aus Benzin (P., WH.). Bildung aus dem Hydrat s. u. — Nadeln (aus Benzol). F: 171°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Methanol und Benzol.

Hydrat, [O-Methyl-hydroxylamino]-tartronsäure-di-p-toluidid $C_{18}H_{21}O_4N_3$ = $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO)_2C(OH) \cdot NH \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Mesoxalsäure-di-p-toluidid und O-Methyl-hydroxylamin-hydrochlorid bei Gegenwart von Natriumacetat in heißem verdünntem Alkohol (PLOWMAN, WHITELEY, *Soc.* **125**, 597). — Nadeln (aus Essigester). F: 196° (Zers.). — Geht beim Schmelzen oder beim Umkrystallisieren aus Eisessig in [Mesoxalsäure-di-p-toluidid]-oxim-O-methyläther über.

Disulfo-cyanessigsäure-p-toluidid $C_{10}H_{10}O_7N_2S_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C(SO_3H)_2 \cdot CN$. *B.* Durch Behandeln von Cyanessigsäure-p-toluidid mit überschüssiger Chlorsulfonsäure in Chloroform (NAIK, AMIN, *J. indian chem. Soc.* **5**, 582; *C.* **1929** I, 994). — Blättchen mit 2 H_2O (aus Wasser). Gibt bei 120° $^1/_2$ H_2O ab. Verkohlt bei ca. 270°.

Acetondicarbonsäure-di-p-toluidid $C_{19}H_{20}O_3N_2$ = $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2)_2CO$. *B.* Durch Erhitzen von Acetondicarbonsäure-diäthylester mit p-Toluidin im Rohr auf 120° (NAIK, *Soc.* **119**, 1241). — Krystalle (aus Benzol). F: 169—170°. — Liefert beim Kochen mit Dischwefeldichlorid in Benzol eine Verbindung $C_{19}H_{18}O_3N_2S_2$ (goldgelbe Blättchen aus Benzol; F: 216° bis 217°).

p-Tolyliminomethyl-bernsteinsäure-diäthylester bzw. **γ-p-Toluidino-itaconsäure-diäthylester** $C_{16}H_{21}O_4N$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bzw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH:C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 973). F: 113° (CARRIÈRE, *A. ch.* [9] **17**, 50). — Gibt bei kurzem Erwärmen mit alkoh. Kalilauge 1-p-Tolyl-Δ^2-pyrrolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. Nr. 3366).

4.5-Dimethoxy-2-p-tolyliminomethyl-benzoesäure bzw. **3-p-Toluidino-5.6-dimethoxy-phthalid** $C_{17}H_{17}O_4N$, Formel I bzw. II auf S. 526, p-Toluidino-metaopiansäure. *B.* Durch Einw. von p-Toluidin auf Metaopiansäure (E II **10**, 719) in siedendem Wasser oder siedendem

Methanol (FARGHER, PERKIN, *Soc.* **119**, 1743). Aus dem p-Toluidinsalz des 4.5-Dimethoxy-phthalonsäure-p-tolylimids (s. u.) beim Kochen mit Xylol (F., P., *Soc.* **119**, 1739). — Krystalle. F: ca. 223°.

I. $CH_3\cdot O\cdot$ / $CH_3\cdot O\cdot$ [Benzolring] $\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ / $\cdot CO_2H$ II. $CH_3\cdot O\cdot$ / $CH_3\cdot O\cdot$ [Benzolring] $CH(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)$, CO $>O$

4.5-Dimethoxy-α-p-tolylimino-2-carboxy-phenylessigsäure, 4.5-Dimethoxy-phthalonsäure-p-tolylimid bzw. **3-p-Toluidino-5.6-dimethoxy-phthalid-carbonsäure-(3)** $C_{18}H_{17}O_6N$, Formel III bzw. IV. *B.* Das p-Toluidinsalz entsteht aus 4.5-Dimethoxy-phthalonsäure (E II **10**, 763)

III. $CH_3\cdot O\cdot$ / $CH_3\cdot O\cdot$ [Benzolring] $\cdot C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ / $\cdot CO_2H$ IV. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\diagdown C(HO_2C)\diagup C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\diagdown CO$, O

und p-Toluidin in heißer wäßriger Lösung (FARGHER, PERKIN, *Soc.* **119**, 1739). — p-Toluidinsalz $C_7H_9N+C_{18}H_{17}O_6N$. Schuppen (aus Methanol). F: 163—165° (Zers.). Liefert beim Kochen mit Xylol p-Toluidino-metaopiansäure (s. o.).

Kupplungsprodukte aus p-Toluidin und Oxy-oxo-sulfonsäuren usw.

3.5-Disulfo-salicylaldehyd-p-tolylimid $C_{14}H_{13}O_7NS_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_2(SO_3H)_2\cdot OH$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des 3.5-Disulfo-salicylaldehyds und p-Toluidin-hydrochlorid in wenig Wasser (WEIL, BRIMMER, *B.* **55**, 304). — Kaliumsalz $K_2C_{14}H_{11}O_7NS_2+H_2O$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). — p-Toluidinsalz $2\,C_7H_9N+C_{14}H_{13}O_7NS_2$. Orangefarbene Krystalle.

α-Sulfo-propionsäure-p-toluidid $C_{10}H_{13}O_4NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(SO_3H)\cdot CH_3$. *B.* Das p-Toluidinsalz entsteht beim Eindampfen einer wäßr. Lösung von je 1 Mol dl-α-Sulfo-propionsäure und p-Toluidin und Kochen des Eindampfrückstands mit überschüssigem p-Toluidin (BACKER, *R.* **40**, 586). — Natriumsalz $NaC_{10}H_{12}O_4NS+H_2O$. Löslich in Wasser. — p-Toluidinsalz $C_7H_9N+C_{10}H_{13}O_4NS$. Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 251°.

dl-α-Sulfo-buttersäure-p-toluidid $C_{11}H_{15}O_4NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(SO_3H)\cdot C_2H_5$. *B.* Das p-Toluidinsalz entsteht analog dem der vorangehenden Verbindung aus dl-α-Sulfo-buttersäure (BACKER, DE BOER, *Versl. Akad. Amsterdam* **32**, 77; *C.* **1923** III, 297; *R.* **43**, 425). — p-Toluidinsalz $C_7H_9N+C_{11}H_{15}O_4NS$. Krystalle (aus Wasser, Alkohol oder Alkohol + Äther). F: 260—263° bzw. 245—250°.

4-Sulfo-3-oxy-naphthoesäure-(2)-p-toluidid $C_{18}H_{15}O_5NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Chlorsulfonsäure-methylester auf 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-p-toluidid (S. 520) in Tetrachloräthan bei 100—110° und nachfolgendes Erwärmen mit verd. Sodalösung (I. G. Farbenind., D.R.P. 482944; *C.* **1930** I, 441; *Frdl.* **16**, 506). — Dient zur Darstellung von Azofarbstoffen.

[Naphthalinring] $\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ / $\cdot OH$ / SO_3H

Kupplungsprodukte aus p-Toluidin und Oxyaminen usw.

2.3-Di-p-toluidino-butan $C_{18}H_{24}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$.

a) ***Rechtsdrehende Form, d-2.3-Di-p-toluidino-butan*** $C_{18}H_{24}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Das α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat wird aus der dl-Form durch Umsetzung mit α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure in Wasser + Äther und Umkrystallisieren aus verd. Alkohol als schwer löslicher Anteil erhalten; Zerlegung der leichter löslichen Anteile mit verd. Ammoniak ergibt die linksdrehende Form (MORGAN, HICKINBOTTOM, *Soc.* **123**, 101). Die aktiven Komponenten lassen sich aus der dl-Form auch durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Petroläther zwischen —15° und +30° und mechanisches Auslesen des erhaltenen Konglomerats sowie durch Impfen einer etwas übersättigten alkoholischen Lösung gewinnen (M., H., BARKER, *Pr. roy. Soc.* [A] **110**, 508; *C.* **1926** I, 2797). — Rhombisch (M., H., B.). F: 87—88° (M., H.; M., H., B.). $[\alpha]_D^{20}$: +100° (Alkohol; c = 3) (M., H.). Schwerer löslich in Alkohol und Petroläther als die dl-Form (M., H.). Schmelzpunkte von Gemischen mit l-2.3-Di-p-toluidino-butan: M., H., B. — $C_{18}H_{24}N_2+2\,HCl$. Nadeln (aus sehr verd. Salzsäure) (M., H.).

b) ***Linksdrehende Form, l-2.3-Di-p-toluidino-butan*** $C_{18}H_{24}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* s. bei der rechtsdrehenden Form. — Rhombisch (MORGAN, HICKINBOTTOM, BARKER, *Pr. roy. Soc.* [A] **110**, 508; *C.* **1926** I, 2797). F: 87—88° (M., H., *Soc.* **123**, 101; M., H., B.). $[\alpha]_D^{20}$: —98° (Alkohol; c = 3) (M., H.). Löslich in Petroläther (M., H.). Schmelzpunkte von Gemischen mit der d-Form: M., H., B. — $C_{18}H_{24}N_2+2\,HCl$. Nadeln (aus sehr verd. Salzsäure) (M., H.).

c) ***Racemische Form, dl-2.3-Di-p-toluidino-butan*** $C_{18}H_{24}N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Neben der meso-Form bei 30-stdg. Erhitzen von 2.3-Dichlor-butan oder 2.3-Dibrom-butan mit 4—6 Mol p-Toluidin auf 130—140°; Trennung über die Hydrochloride und Pikrate (MORGAN, HICKINBOTTOM, *Soc.* **123**, 99; M., H., BARKER, *Pr. roy. Soc.* [A] **110**, 505; *C.* **1926** I, 2797). — Tafeln (aus Alkohol). F: 60° (M., H., B.), 62° bis 63° (M., H.). — Trennung in die optisch-aktiven Komponenten s. S. 526 bei der rechtsdrehenden Form. Bei der Nitrierung erhält man je nach den Bedingungen dl-2.3-Bis-[3-nitro-4-methyl-anilino]-butan, dl-2.3-Bis-[2-nitro-4-methyl-anilino]-butan, dl-2.3-Bis-[2.6-di-nitro-4-methyl-anilino]-butan oder dl-2.3-Bis-[2.6-dinitro-4-methyl-phenylnitramino]-butan (M., H., *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 308 T; *C.* **1925** I, 34). Liefert beim Erhitzen mit Äthylenbromid in Gegenwart von Natriumcarbonat bei 105—130° in Toluol dl-1.4-Di-p-tolyl-2.3-dimethyl-piperazin, bei 130—160° 1.4-Di-p-tolyl-piperazin (M., H., B.). Gibt beim Erwärmen mit Formaldehyd in wäßr. Alkohol 1.3-Di-p-tolyl-4.5-dimethyl-imidazolidin vom Schmelzpunkt 107—108° (M., H., *Soc.* **123**, 101; M., H., B.). Bei längerem Erhitzen des Hydrochlorids mit p-Toluidin auf 180° bis 220° erhält man 2.7.9-Trimethyl-acridin, Di-p-tolylamin und andere Produkte (M., H., *Soc.* **123**, 104).

Salze: MORGAN, HICKINBOTTOM, *Soc.* **123**, 100. — $C_{18}H_{24}N_2 + 2\,HCl + 2\,H_2O$. Krystallaggregate (aus Wasser oder sehr verd. Salzsäure). Wird bei 100° zunächst wasserfrei und zersetzt sich bei längerem Trocknen. — $C_{18}H_{24}N_2 + ZnCl_2$. Wird durch Wasser zersetzt. — Pikrat $C_{18}H_{24}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Orangerote Nadeln (aus Benzol). Wird beim Trocknen gelb. F: 170° (unter Rotfärbung). Schwer löslich in kaltem Benzol, Äther und Petroläther, leichter in Essigester. — [d-Campher]-β-sulfonat. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 222° (Zers.).

Dibenzoylderivat $C_{32}H_{32}O_2N_2$ = $[CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(CH_3)-]_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 214° (MORGAN, HICKINBOTTOM, *Soc.* **123**, 100).

Dinitrosoderivat $C_{18}H_{22}O_2N_4$ = $[CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot CH(CH_3)-]_2$ s. S. 530.

d) ***meso-2.3-Di-p-toluidino-butan*** $C_{18}H_{24}N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* s. o. bei der dl-Form. — Tafeln (aus Petroläther). Monoklin (MORGAN, HICKINBOTTOM, BARKER, *Pr. roy. Soc.* [A] **110**, 509; *C.* **1926** I, 2797). F: 57—58° (M., H., *Soc.* **123**, 102). Leichter löslich in organischen Lösungsmitteln als die dl-Form. — Gibt beim Erwärmen mit Formaldehyd in wäßr. Alkohol 1.3-Di-p-tolyl-4.5-dimethyl-imidazolidin vom Schmelzpunkt 94° (M., H., *Soc.* **123**, 103). — $C_{18}H_{24}N_2 + 2\,HCl$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 229—230° (M., H., *Soc.* **123**, 102).

Dibenzoylderivat $C_{32}H_{32}O_2N_2$ = $[CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(CH_3)-]_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 193—194° (MORGAN, HICKINBOTTOM, *Soc.* **123**, 102).

Dinitrosoderivat $C_{18}H_{22}O_2N_4$ = $[CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot CH(CH_3)-]_2$ s. S. 530.

β-Dimethylamino-β'-p-toluidino-isopropylalkohol $C_{12}H_{20}ON_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von β'-Chlor-β-p-toluidino-isopropylalkohol mit 3 Mol Dimethylamin in Benzol im Rohr auf 125° (FOURNEAU, RANEDO, *An. Soc. españ.* [2] **18**, 135; *C.* **1921** III, 781). — Aus Benzol + Petroläther. F: 72°. Kp_{12}: 190°.

1.3-Di-p-toluidino-propanol-(2), $\beta.\beta'$-Di-p-toluidino-isopropylalkohol $C_{17}H_{22}ON_2$ = $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2)_2CH \cdot OH$ (H 978). *B.* Beim Erhitzen von $\beta.\beta'$-Dichlor-isopropylalkohol mit 4 Mol p-Toluidin auf 140—150° (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **44**, 2641). — F: 116°.

Aminoessigsäure-p-toluidid, Glycin-p-toluidid $C_9H_{12}ON_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (H 978). *B.* Durch Reduktion von Oximinoessigsäure-p-toluidid (S. 521) mit Zinn oder Zinn(II)-chlorid und Chlorwasserstoff in Eisessig in der Kälte (Chem. Fabr. Schering, EMDE, D.R.P. 346809; *C.* **1922** II, 1137; *Frdl.* **13**, 1066).

p-Toluidinoessigsäure-[N.N'-di-p-tolyl-amidin], N-p-Tolyl-glycin-[N.N'-di-p-tolyl-amidin] $C_{23}H_{25}N_3$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Formen (H 980). *B.* Bei 40-stdg. Kochen von p-Toluidin mit Trichloräthylen in 15%iger wäßriger Natronlauge (RUGGLI, MARSZAK, *Helv.* **11**, 193). — Stäbchen (aus Alkohol oder Essigester). F: 157°. Löslich in heißem Alkohol, Chloroform, Essigester und Benzol. Löslich in verd. Salzsäure unter teilweiser Zersetzung.

Kupplungsprodukte aus p-Toluidin und anorganischen Säuren.

N-Chlor-[acet-p-toluidid] $C_9H_{10}ONCl$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$ (H 981). Gleichgewicht der Hydrolyse zu Acet-p-toluidid und unterchloriger Säure bei 25° in Wasser: SOPER, *Soc.* **127**, 101; in 20%iger Essigsäure: S., SMITH, *Soc.* **1928**, 140.

Methansulfonsäure-p-toluidid $C_8H_{11}O_2NS$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Methansulfonsäure-chlorid und p-Toluidin in Benzol (MARVEL, HELFRICK, BELSLEY, *Am. Soc.* **51**, 1273).— Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 102,5°. Löslich in 10%iger Natronlauge. — Wird beim Kochen mit 60%iger Schwefelsäure hydrolysiert.

4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-p-toluidid $C_{13}H_{12}O_2NBrS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Br$ (E I 433). F: 98° (MARVEL, SMITH, *Am. Soc.* **45**, 2697). Unlöslich in 10%iger Natronlauge.

4-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-p-toluidid $C_{13}H_{12}O_4N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid und p-Toluidin in Pyridin (BELL, *Soc.* **1928**, 2777). — Krystalle (aus Eisessig). F: 179—180°. — Gibt beim Erwärmen mit Salpetersäure auf dem Dampfbad 4-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-[2.6-dinitro-4-methyl-anilid].

4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-p-toluidid $C_{14}H_{14}O_4N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. F: 127° (SCHULOFF, POLLAK, RIESS, *B.* **62**, 1851). — Gibt mit Chlor in Tetrachloräthan bei 50° 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-[2-chlor-4-methyl-anilid]. Beim Erwärmen mit 36%iger Salpetersäure entsteht 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-[2-nitro-4-methyl-anilid].

p-Toluolsulfonsäure-p-toluidid $C_{14}H_{15}O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (H 981; E I 433). Beim Einleiten von Chlor in die äther. Suspension erhält man je nach den Bedingungen p-Toluolsulfonsäure-[2-chlor-4-methyl-anilid] oder p-Toluolsulfonsäure-[2.3.5 (oder 2.3.6)-trichlor-4-methyl-anilid](?) (SCHULOFF, POLLAK, RIESS, *B.* **62**, 1849). Gibt in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff oder Eisessig mit 1 Mol N_2O_4 p-Toluolsulfonsäure-[2-nitro-4-methyl-anilid] und p-Toluolsulfonsäure-[2.6-dinitro-4-methyl-anilid], mit 2 Mol N_2O_4 p-Toluolsulfonsäure-[N-nitroso-2.6-dinitro-4-methyl-anilid] (S. 539) (BATTEGAY, KERN, *Bl.* [4] **41**, 1338). Gibt mit Chlorsulfonsäure bei Raumtemperatur p-Toluolsulfochlorid und eine Aminotoluolsulfonsäure (SCH., P., R., *B.* **62**, 1855).

2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-p-toluidid $C_{14}H_{14}O_4N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$ (H 981). Beim Einleiten von Chlor in die Suspension in Tetrachloräthan bei 50° erhält man 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-[2-chlor-4-methyl-anilid] (SCHULOFF, POLLAK, RIESS, *B.* **62**, 1850).

Benzylsulfonsäure-p-toluidid $C_{14}H_{15}O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (H 981). Wird durch konz. Salzsäure oder 48%ige Bromwasserstoffsäure bei 130—140° nicht verändert (MARVEL, GILLESPIE, *Am. Soc.* 48, 2944).

1-[β.β-Dimethyl-propyl]-benzol-sulfonsäure-(4)-p-toluidid, 1-Neopentyl-benzol-sulfonsäure-(4)-p-toluidid $C_{18}H_{23}O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_3$. Tafeln (aus Methanol). F: 117,9—118,2° (korr.) (BYGDÉN, *J. pr.* [2] **100**, 16). Löslich in Methanol und Alkohol, sehr schwer löslich in Ligroin.

Hydrinden-sulfonsäure-(5)-p-toluidid $C_{16}H_{17}O_2NS =$ $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_3 < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} > CH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 143—144° (BORSCHE, POMMER, *B.* 54, 105).

β-Naphthalinsulfonsäure-p-toluidid $C_{17}H_{15}O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$. Aus Alkohol. F: 123° (SCHULOFF, POLLAK, RIESS, *B.* **62**, 1851). — Gibt bei der Chlorierung kein einheitliches Produkt.

5-Nitro-4-oxy-toluol-sulfonsäure-(3)-p-toluidid, 6-Nitro-p-kresol-sulfonsäure-(2)-p-toluidid $C_{14}H_{14}O_5N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_2(CH_3)(NO_2) \cdot OH$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 226° (ANSCHÜTZ, CÜRTEN, *A.* **457**, 261).

5-Nitro-4-acetoxy-toluol-sulfonsäure-(3)-p-toluidid $C_{16}H_{16}O_6N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_2(CH_3)(NO_2) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol und Benzol). F: 113° (ANSCHÜTZ, CÜRTEN, *A.* **457**, 263). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

[d-Campher]-sulfonsäure-(3)-p-toluidid, [d-Campher]-α-sulfonsäure-p-toluidid $C_{17}H_{23}O_3NS$, Formel I bzw. desmotrope Form. *B.* Aus [d-Campher]-α-sulfochlorid und 1 Mol p-Toluidin in Benzol auf dem Wasserbad (FRÈREJACQUE, *C. r.* **187**, 895; *A. ch.* [10] **14** [1930], 202). — F: 196—197°. $[\alpha]_D$: —123°; $[\alpha]_{578,0}$: —127,5°; $[\alpha]_{546,1}$: —146,5° (Chloroform; c = 1); $[\alpha]_{578,0}$: —45°; $[\alpha]_{546,1}$: —52° (Alkohol; c = 0,4); ist in 0,1n-alkoh. Kalilauge rechtsdrehend (F., *A. ch.* [10] **14**, 202, 204).

I. $H_2C—C(CH_3)—CO$ / $C(CH_3)_2$ / $H_2C—CH——CH \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$

II. $CH_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ / $H_2C—C——CO$ / $C(CH_3)_2$ / $H_2C—CH——CH_2$

[d-Campher]-sulfonsäure-(1¹)-p-toluidid, [d-Campher]-β-sulfonsäure-p-toluidid $C_{17}H_{23}O_3NS$, Formel II. Formulierung analog dem Anilid (S. 301). — $[\alpha]_{546,1}$: +89,0° (Chloroform; c = 1) (FRÈREJACQUE, *A. ch.* [10] **14** [1930], 207).

Phenol-disulfonsäure-(2.4)-fluorid-(4)-p-toluidid-(2) $C_{13}H_{12}O_5NFS_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot SO_2F$. *B.* Beim Kochen von Phenol-disulfonsäure-(2.4)-fluorid-(4)-chlorid-(2) mit p-Toluidin in Äther (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **117**, 66). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 147—148°.

4-Oxy-toluol-disulfonsäure-(3.5)-di-p-toluidid, p-Kresol-disulfonsäure-(2.6)-di-p-toluidid $C_{21}H_{22}O_5N_2S_2$ = $(CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2)_2C_6H_2(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus dem entsprechenden Dichlorid (E II 11, 150) und p-Toluidin in Chloroform (ANSCHÜTZ, CÜRTEN, *A.* 457, 266). — Rötliche Blättchen (aus Methanol oder Chloroform). F: 221°.

2-p-Toluidino-äthan-sulfonsäure-(1)-p-toluidid $C_{16}H_{20}O_2N_2S$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Umsetzung von Äthan-disulfonsäure-(1.2)-dichlorid (E II 4, 528) mit p-Toluidin in Äther (CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* 121, 127). — Hydrochlorid. Nadeln. F: 165°.

p-Toluolsulfonsäure-[methyl-p-toluidid] $C_{15}H_{17}O_2NS$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäure-p-toluidid und Dimethylsulfat in Natronlauge (HALBERKANN, *B.* 54, 1838). — Säulen. F: 60°. Sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, leicht oder sehr leicht in anderen Lösungsmitteln. Unlöslich in verd. Säuren und Alkalien. — Lagert sich beim Erhitzen mit der dreifachen Menge konz. Schwefelsäure auf 100° in 6-Methylamino-3.4'-dimethyl-diphenylsulfon um; beim Erhitzen mit Schwefelsäure (D: 1,67) auf 120° wird Methyl-p-toluidin abgespalten.

Methansulfonsäure-[äthyl-p-toluidid] $C_{10}H_{15}O_2NS$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)\cdot SO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Methansulfonsäurechlorid und Äthyl-p-toluidin in Benzol (MARVEL, HELFRICK, BELSLEY, *Am. Soc.* 51, 1273). — Öl. — Wird beim Kochen mit 60%iger Schwefelsäure hydrolysiert.

p-Toluolsulfonsäure-[äthyl-p-toluidid] $C_{16}H_{19}O_2NS$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (H 982; E I 434). *B.* Analog p-Toluolsulfonsäure-[methyl-p-toluidid] (HALBERKANN, *B.* 54, 1840).

N-p-Toluolsulfonyl-4-methyl-diphenylamin $C_{20}H_{19}O_2NS$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(C_6H_5)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methyl-diphenylamin und p-Toluolsulfochlorid in Pyridin auf dem Wasserbad (HALBERKANN, *B.* 55, 3086). — Nadeln (aus Alkohol). F: 122—123°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther und Alkohol, sehr leicht in anderen organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in verd. Säuren und Alkalien. Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure und mit Salpetersäure in konz. Schwefelsäure: H. — Lagert sich beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 60—80° teils in 6-Anilino-3.4'-dimethyl-diphenylsulfon, teils in 2'-p-Toluidino-4-methyl-diphenylsulfon um; bei 100° bildet sich außerdem 2-p-Tolylsulfon-4-methyl-diphenylamin-sulfonsäure-(4') (H., *B.* 55, 3086, 3088, 3092).

N-p-Toluolsulfonyl-4.4'-dimethyl-diphenylamin $C_{21}H_{21}O_2NS$ = $(CH_3\cdot C_6H_4)_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (HALBERKANN, *B.* 55, 3094). — Tafeln (aus Alkohol). F: 144°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in anderen organischen Lösungsmitteln. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rötlicher Farbe; die Lösung wird später grün, zuletzt mißfarbig. — Lagert sich beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 60° in 6-p-Toluidino-3.4'-dimethyl-diphenylsulfon um.

Benzolsulfonyl-p-tolyl-cyanamid $C_{14}H_{12}O_2N_2S$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CN)\cdot SO_2\cdot C_6H_5$ (H 982). Diese Konstitution kommt auch der H 11, 51 als Anhydro-[p-tolamidoxim-benzolsulfonat] beschriebenen Verbindung zu (KURZER, *Soc.* 1949, 1036). — F: 91—93° (unkorr.).

β-[N-p-Toluolsulfonyl-p-toluidino]-propionsäure $C_{17}H_{19}O_4NS$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von p-Toluolsulfonsäure-p-toluidid mit β-Chlor-propionsäure in verd. Natronlauge (CLEMO, PERKIN, *Soc.* 127, 2304). — Prismen (aus Benzol). F: 116—117°. — Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd in Xylol 1-p-Toluolsulfonyl-4-oxo-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (C., P.). Beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 100° entsteht 1-p-Toluolsulfonyl-4-chlor-6-methyl-1.2-dihydro-chinolin (C., P.; vgl. BACKEBERG, *Soc.* 1933, 618).

N.N-Dibenzylsulfonyl-p-toluidin $C_{21}H_{21}O_4NS_2$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus p-Toluidin und überschüssigem Benzylsulfonsäurechlorid (MARVEL, GILLESPIE, *Am. Soc.* 48, 2944). — F: 74,5°.

p-Tolyl-sulfamidsäure $C_7H_9O_3NS$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_3H$ (H 983). Zur Bildung aus p-Toluidin und Sulfamidsäure (PAAL, JÄNICKE, *B.* 28, 3163) vgl. a. QUILICO, *G.* 56, 627; zur Bildung durch Reduktion von 4-Nitro-toluol mit $NaHSO_3$-Lösung (WEIL, D.R.P. 151134; *Frdl.* 7, 63) vgl. a. WEIL, MOSER, *B.* 55, 735. — Wird durch geschmolzenes Natriumhydroxyd bei 250° nicht verändert, bei 280° unter Abspaltung von p-Toluidin zersetzt (W., M.). — Ammoniumsalz (H 983). F: 208° (QU.). — Natriumsalz $NaC_7H_8O_3NS$ (W., M.).

Methyl-p-tolyl-sulfamidsäure $C_8H_{11}O_3NS$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot SO_3H$. — Natriumsalz $NaC_8H_{10}O_3NS + 1,5\,H_2O$. *B.* Beim Schütteln von p-tolyl-sulfamidsaurem Natrium mit Dimethylsulfat und verd. Natronlauge (WEIL, MOSER, *B.* 55, 737). Prismen (aus Alkohol). Ist an der Luft beständig. Zersetzt sich bei gelinder Wärme unter Abspaltung von Methyl-p-toluidin.

Äthyl-p-tolyl-sulfamidsäure $C_9H_{13}O_3NS$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)\cdot SO_3H$. — Natriumsalz $NaC_9H_{12}O_3NS + 3\,H_2O$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung; die Reaktion verläuft langsam und unvollständig (WEIL, MOSER, *B.* 55, 737).

N-Nitroso-N-methyl-p-toluidin, Methyl-p-tolyl-nitrosamin $C_8H_{10}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot CH_3$ (H 983). *B.* Beim Kochen von Dimethyl-p-toluidin mit Tetranitromethan und Pyridin in Alkohol (SCHMIDT, FISCHER, *B.* **53**, 1542).

N-Nitroso-acet-p-toluidid $C_9H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot CO \cdot CH_3$ (H 984). Reagiert mit Benzol unter Bildung von 4-Methyl-diphenyl (KLIEGL, HUBER, *B.* **53**, 1655).

Inaktives 2.3-Bis-p-tolylnitrosamino-butan $C_{18}H_{22}O_2N_4 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot CH(CH_3)-]_2$. *B.* Beim Behandeln von dl-2.3-Di-p-toluidino-butan (S. 527) mit Natriumnitrit und verd. Essigsäure (MORGAN, HICKINBOTTOM, *Soc.* **123**, 101). — Tafeln (aus Petroläther). F: 88—89°.

meso-2.3-Bis-p-tolylnitrosamino-butan $C_{18}H_{22}O_2N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot N(NO) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MORGAN, HICKINBOTTOM, *Soc.* **123**, 102). — Gelbliche Tafeln (aus Methanol). F: 146—147°. Ziemlich schwer löslich in Methanol.

Di-p-tolyl-nitramin, N-Nitro-4.4′-dimethyl-diphenylamin $C_{14}H_{14}O_2N_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2N \cdot NO_2$. Zur Konstitution vgl. WIELAND, KÖGL, *B.* **55**, 1798, 1801. — *B.* Beim Einleiten von NO in eine äther. Lösung von frisch bereitetem Di-p-tolyl-stickstoffoxyd (Syst. Nr. 1933) unter Eiskühlung (WIELAND, ROTH, *B.* **53**, 223). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 93° (unter Braunfärbung) (W., R.). Leicht löslich in Benzol und Äther, schwerer in Alkohol. — Färbt sich in Substanz und in Lösung rasch dunkler (W., R.). Wird durch Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumschwarz in Äther zu Di-p-tolylamin reduziert (W., K.).

Phosphonoessigsäure-tri-p-toluidid $C_{23}H_{26}O_2N_3P = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2P(:O) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Phosphonoessigsäure-trichlorid (E II 4, 976) und p-Toluidin in Äther (NYLÉN, *B.* **57**, 1033). — Nadeln (aus Alkohol). F: 190—192° (korr.). [DELITZSCH]

Substitutionsprodukte des p-Toluidins.

2-Chlor-4-amino-toluol, 3-Chlor-4-methyl-anilin C_7H_8NCl, Formel I (H 988; E I 435). *B.* Durch Reduktion von 2-Chlor-4-nitro-toluol mit Eisenpulver und Salzsäure bei 60—70° (SCHOFIELD, *Soc.* **1927**, 2903). — F: 26°; Kp_{760}: 242—244° (DAVIES, *Soc.* **119**, 868). Flüchtig mit Wasserdampf (DYSON, *Perfum. essent. Oil Rec.* **19**, 173; *C.* **1928** II, 2007). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 390627; *Frdl.* **14**, 1022.

3′-Chlor-2.4′-dimethyl-diphenylamin(?) $C_{14}H_{14}NCl$, Formel II. *B.* Beim Erhitzen von o-Toluidin-Natrium mit 2.4-Dichlor-toluol in Gegenwart von Kupferpulver im Rohr auf 250° bis 260° (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 448949; *Frdl.* **15**, 233). — Siedet unter 20 mm bei 220—230°.

2-Chlor-4-acetamino-toluol $C_9H_{10}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 989; E I 436). *B.* Durch Einw. von Essigsäureanhydrid und Eisessig auf 2-Chlor-4-amino-toluol (SCHOFIELD, *Soc.* **1927**, 2903). — Wurde von SCHOFIELD (*Soc.* **1927**, 2903) in zwei Formen erhalten: Nadeln (aus Benzol, Alkohol, Äther, Toluol und Schwefelkohlenstoff) vom Schmelzpunkt 83° und Tafeln (aus Petroläther) vom Schmelzpunkt 104°. Schwer löslich in siedendem Wasser (DAVIES, *Soc.* **119**, 868). — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,5) unterhalb 15° 6-Chlor-3-nitro-4-acetamino-toluol; mit einem großen Überschuß von Salpetersäure (D: 1,5) entsteht 2-Chlor-3.5-dinitro-4-acetamino-toluol (D.).

3-Chlor-4-methyl-phenylsenföl $C_8H_6NClS = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot N:CS$. *B.* Aus 2-Chlor-4-amino-toluol und Thiophosgen in Wasser (DYSON, *Perfum. essent. Oil Rec.* **19**, 173; *C.* **1928** II, 2007). — Öl von stechendem, schwach anisartigem Geruch. Kp: 274°.

I. CH_3, Cl, NH_2 II. $CH_3 \cdot$, Cl, $\cdot NH \cdot$, CH_3 (?) III. CH_3, Cl, NH_2 IV. CH_3, Cl, Cl, NH_2 V. CH_3, Cl, Cl, NH_2 VI. CH_3, Cl, Cl, NH_2

3-Oxy-naphthoesäure-(2)-[3-chlor-4-methyl-anilid] $C_{18}H_{14}O_2NCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2) und 2-Chlor-4-amino-toluol (I. G. Farbenind., D.R.P. 493456; *Frdl.* **16**, 923). — F: 254°.

p-Toluolsulfonsäure-[3-chlor-4-methyl-anilid] $C_{14}H_{14}O_2NClS = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Verschmelzen von 2-Chlor-4-amino-toluol mit p-Toluolsulfonsäurechlorid und Natriumacetat (I. G. Farbenind., D.R.P. 489645; *C.* **1930** I, 2631; *Frdl.* **16**, 457). — Krystalle (aus Alkohol). F: 141—142°. — Die Natriumverbindung liefert beim Erhitzen mit Oxalylchlorid und Schwefelkohlenstoff und Umsetzen des Reaktionsprodukts mit Aluminiumchlorid 1-p-Toluolsulfonyl-4-chlor-5-methyl-isatin und 1-p-Toluolsulfonyl-6-chlor-5-methyl-isatin.

3-Chlor-4-amino-toluol, 2-Chlor-4-methyl-anilin C_7H_8NCl, Formel III (H 989; E I 436). *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von p-Tolylhydroxylamin mit verd. Salzsäure (BAMBERGER, *A.* **424**, 302; **441**, 306). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 390627; *Frdl.* **14**, 1022.

3-Chlor-4-dimethylamino-toluol $C_9H_{12}NCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 4-Dimethylamino-toluol in verd. Salzsäure bei Raumtemperatur (CASSELLA & Co., D.R.P. 453427; *C.* **1928** I, 2310; *Frdl.* **16**, 365). — Öl. Kp: 225—228°.

Trimethyl-[2-chlor-4-methyl-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{16}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — p-Toluolsulfonat $C_{10}H_{15}ClN \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Chlor-4-dimethylamino-toluol mit p-Toluolsulfonsäure-methylester (CASSELLA & Co., D.R.P. 479476; *Frdl.* **16**, 366). Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 154°.

3-Chlor-4-acetamino-toluol $C_9H_{10}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 989; E I 436). Zur Einw. von Chloracetylchlorid (E I 436) vgl. KUNCKELL, *J. pr.* [2] **89** [1914], 325.

2-Chlor-4-methyl-phenylsenföl $C_8H_6NClS = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot N:CS$. *B.* Aus 2-Chlor-4-methyl-anilin und Thiophosgen in Wasser (DYSON, *Perfum. essent. Oil Rec.* **19**, 173; *C.* **1928** II, 2007). — Krystalle. F: 23°.

3-Oxy-naphthoesäure-(2)-[2-chlor-4-methyl-anilid] $C_{18}H_{14}O_2NCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2) und 3-Chlor-4-amino-toluol (I. G. Farbenind., D.R.P. 493456; *Frdl.* **16**, 923). — F: 215° (I. G. Farbenind.). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 399061, 399965; *Frdl.* **14**, 1018, 1019; I. G. Farbenind.

4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-[2-chlor-4-methyl-anilid] $C_{14}H_{13}O_4N_2ClS = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Beim Leiten von Chlor in 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-p-toluidid in Tetrachloräthan bei 50° (SCHULOFF, POLLAK, RIESS, *B.* **62**, 1851). — F: 154°. — Wird durch 80%ige Schwefelsäure bei 180° verseift.

p-Toluolsulfonsäure-[2-chlor-4-methyl-anilid] $C_{14}H_{14}O_2NClS = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von p-Toluolsulfonsäure-p-toluidid mit Chlor in kaltem Äther (SCHULOFF, POLLAK, RIESS, *B.* **62**, 1849). — Krystalle (aus Alkohol). F: 103°. — Liefert bei der Nitrierung mit verd. Salpeterschwefelsäure bei 70° p-Toluolsulfonsäure-[6-chlor-2(?)-nitro-4-methyl-anilid] (S. 537) (SCH., P., R., *B.* **62**, 1854). Wird von 80%iger Schwefelsäure bei 140° verseift.

2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-[2-chlor-4-methyl-anilid] $C_{14}H_{13}O_4N_2ClS = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid mit 3-Chlor-4-amino-toluol in Tetrachlorkohlenstoff bei Gegenwart von Pyridin (SCHULOFF, POLLAK, RIESS, *B.* **62**, 1850). Beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-p-toluidid in Tetrachloräthan bei 50° (SCH., P., R.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 152°.

2.3-Dichlor-4-amino-toluol, 2.3-Dichlor-4-methyl-anilin $C_7H_7NCl_2$, Formel IV (H 990). *B.* Beim Erhitzen von 2.3-Dichlor-4-acetamino-toluol mit 40%iger Schwefelsäure (I. G. Farbenind., D.R.P. 479492; *Frdl.* **16**, 368). — Nadeln. F: 58—59° (I. G. Farbenind.), 40° (SILVESTER, WYNNE, *Soc.* **1936**, 695). — Diazotierung nach Behandlung mit Chlorsulfonsäure: I. G. Farbenind., D.R.P. 462149; *C.* **1928** II, 1615; *Frdl.* **16**, 440.

2.3-Dichlor-4-acetamino-toluol $C_9H_9ONCl_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 990). *B.* Neben 2.5-Dichlor-4-acetamino-toluol beim Einleiten von Chlor in 2-Chlor-4-acetamino-toluol in eine Lösung von verd. Essigsäure bei 0—5° (I. G. Farbenind., D.R.P. 479492; *Frdl.* **16**, 368). — Krystalle (aus Benzol). F: 114—115° (vgl. den abweichenden Schmelzpunkt im Hauptwerk) (I. G. Farbenind.), 131° (SILVESTER, WYNNE, *Soc.* **1936**, 695).

2.5-Dichlor-4-amino-toluol, 2.5-Dichlor-4-methyl-anilin $C_7H_7NCl_2$, Formel V (H 990). *B.* Durch Erhitzen von 2.5-Dichlor-4-nitro-toluol mit Eisenspänen und verd. Salzsäure in Gegenwart von Natriumchlorid auf 95—98° (I. G. Farbenind., D.R.P. 510306; *Frdl.* **16**, 369). Durch Erhitzen von 2.5-Dichlor-4-acetamino-toluol mit 40%iger Schwefelsäure (I. G. Farbenind., D.R.P. 479492; *Frdl.* **16**, 368). — F: 93° (I. G. Farbenind., D.R.P. 479492). Kp_{12}: 130—133° (I. G. Farbenind., D.R.P. 510306). — Diazotierung nach Behandlung mit Chlorsulfonsäure: I. G. Farbenind., D.R.P. 462149; *C.* **1928** II, 1615; *Frdl.* **16**, 439.

2.5-Dichlor-4-acetamino-toluol $C_9H_9ONCl_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* s. bei 2.3-Dichlor-4-acetamino-toluol. — Krystalle (aus Alkohol). F: 140—141° (I. G. Farbenind., D.R.P. 479492; *Frdl.* **16**, 368).

2.6-Dichlor-4-amino-toluol, 3.5-Dichlor-4-methyl-anilin, $C_7H_7NCl_2$, Formel VI. *B.* Bei der Reduktion von 2.6-Dichlor-4-nitro-toluol mit Eisenspänen und heißer Salzsäure (DAVIES, *Soc.* **121**, 813). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Petroläther). F: 56—57°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Etwas flüchtig mit Wasserdampf. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser.

2.6-Dichlor-4-acetamino-toluol $C_9H_9ONCl_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 220° (DAVIES, *Soc.* **121**, 813). — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,49) unter Eiskühlung 2.6-Dichlor-3-nitro-4-acetamino-toluol.

2.3.5 (oder 2.3.6)-Trichlor-4-amino-toluol $C_7H_6NCl_3 = CH_3 \cdot C_6HCl_3 \cdot NH_2$. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäure-[2.3.5(oder 2.3.6)-trichlor-4-methyl-anilid] (s. u.) durch Verseifung mit 80%iger Schwefelsäure bei 140° (SCHULOFF, POLLAK, RIESS, *B.* **62**, 1850). — Krystalle (aus Alkohol). F: 59—60°.

p-Toluolsulfonsäure-[2.3.5 (oder 2.3.6)-trichlor-4-methyl-anilid] $C_{14}H_{12}O_2NCl_3S = CH_3 \cdot C_6HCl_3 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäure-p-toluidid und überschüssigem Chlor in kaltem Äther (SCHULOFF, POLLAK, RIESS, *B.* **62**, 1850). — Krystalle (aus Alkohol). F: 176°. — Wird durch 80%ige Schwefelsäure bei 140° verseift.

2-Brom-4-amino-toluol, 3-Brom-4-methyl-anilin C_7H_8NBr, Formel I (H 991; E I 436). *B.* Durch Reduktion von 2-Brom-4-nitro-toluol mit alkoh. Ammoniumsulfid-Lösung (LUCAS, SCUDDER, *Am. Soc.* **50**, 245). — Bräunlich. F: 27,3—27,5° (korr.). — Hydrochlorid $C_7H_8NBr + HCl$ (H 991). Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). F: 271°.

I. (CH_3, Br, NH_2) II. (CH_3, Br, NH_2)

3-Brom-4-amino-toluol, 2-Brom-4-methyl-anilin C_7H_8NBr, Formel II (H 991; E I 436). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol (RESSY, ORTODOCSU, *Bl.* [4] **33**, 1297). — Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung: FRANCIS, *Am. Soc.* 48, 1633. Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig und Acetanhydrid unter Eiskühlung 3-Brom-4-nitramino-toluol (Syst. Nr. 2219) und 5-Brom-3-nitro-4-nitramino-toluol (Syst. Nr. 2219) (BRADFIELD, ORTON, *Soc.* **1929**, 918). Beim Erhitzen des Hydrochlorids mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Chloralhydrat und Verseifen des Reaktionsprodukts entsteht Oximinoessigsäure-[2-brom-4-methyl-anilid] (S. 533) (R., O.).

4-Nitro-benzaldehyd-[2-brom-4-methyl-anil] $C_{14}H_{11}O_2N_2Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-benzaldehyd mit 3-Brom-4-amino-toluol in Alkohol (KING, LOWY, *Am. Soc.* **46**, 759). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 112°.

3-Brom-4-acetamino-toluol $C_9H_{10}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 991; E I 437). *B.* Bei der Einw. von Brom auf 3-Acetoxymercuri-4-acetamino-toluol in Eisessig (VECCHIOTTI, *G.* **51** II, 210). — Nadeln (aus Alkohol). F: 118° (V.), 117,5° (Maquennescher Block) (RESSY, ORTODOCSU, *Bl.* [4] **33**, 1297). — Spaltet bei 8-stdg. Kochen mit Zinn(II)-chlorid und 10%iger Salzsäure über 75% des Broms ab (NICOLET, *Am. Soc.* **43**, 2083). Liefert beim Kochen mit 10%iger Salzsäure geringe Mengen 3.5-Dibrom-4-amino-toluol und p-Toluidin (N.). Die bei der Einw. von Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid entstehende Verbindung (vgl. E I 437) ist 5-Brom-4-acetamino-2-chloracetyl-toluol (KUNCKELL, *J. pr.* [2] **89** [1914], 327).

3-Brom-4-benzamino-toluol $C_{14}H_{12}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (vgl. H 992). *B.* Bei der Bromierung von Benzoesäure-p-toluidid in essigsaurer Lösung (RESSY, ORTODOCSU, *Bl.* [4] **33**, 1297). — Nadeln (aus Alkohol). F: 125°[1]).

Malonsäure-bis-[2-brom-4-methyl-anilid] $C_{17}H_{16}O_2N_2Br_2 = (CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO)_2CH_2$. *B.* Aus Malonsäurediäthylester und 3-Brom-4-amino-toluol (BACKES, WEST, WHITELEY, *Soc.* **119**, 360, 376). Durch Behandeln von Dibrommalonsäure-bis-[2-brom-4-methyl-anilid] (s. u.) mit Kaliumjodid in Eisessig oberhalb 60° (B., WE., WH.). — F: 180°.

Dibrommalonsäure-bis-[2-brom-4-methyl-anilid] $C_{17}H_{14}O_2N_2Br_4 = (CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO)_2CBr_2$. *B.* Aus Malonsäure-di-p-toluidid und überschüssigem Brom in siedendem Chloroform (BACKES, WEST, WHITELEY, *Soc.* **119**, 360, 376). — Prismen (aus Alkohol oder Tetrachlorkohlenstoff). F: 150°. — Liefert beim Behandeln mit Kaliumjodid in Eisessig, am besten oberhalb 60°, Malonsäure-bis-[2-brom-4-methyl-anilid] (s. o.).

N-Phenyl-N'-[2-brom-4-methyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{14}H_{13}N_2BrS = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Brom-4-amino-toluol und Phenylsenföl in heißem Alkohol (OTTERBACHER, WHITMORE, *Am. Soc.* **51**, 1910). — Krystalle (aus Alkohol). F: 154,5°.

N-o-Tolyl-N'-[2-brom-4-methyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{15}H_{15}N_2BrS = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (OTTERBACHER, WHITMORE, *Am. Soc.* **51**, 1910). — Krystalle (aus Alkohol). F: 132°.

N.N'-Bis-[2-brom-4-methyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{15}H_{14}N_2Br_2S = (CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH)_2CS$ (H 992). *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (DYSON, *Perfum. essent. Oil Rec.* **19**, 173; *C.* **1928** II, 2007). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 192°.

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] geben LEULIER, ARNOUX (*Bl.* [4] **47** [1930], 735) in Übereinstimmung mit der Angabe in H **12**, 992 als Schmelzpunkt 147—148° an.

2-Brom-4-methyl-phenylsenföl $C_8H_6NBrS = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot N:CS$. *B.* Aus 3-Brom-4-amino-toluol und Thiophosgen in Wasser (DYSON, *Perfum. essent. Oil Rec.* **19**, 173; *C.* **1928** II, 2007). — Nadeln von angenehmem Geruch. F: 18°.

Oximinoessigsäure-[2-brom-4-methyl-anilid] $C_9H_9O_2N_2Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH: N \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Brom-4-amino-toluol-hydrochlorid mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Chloralhydrat und Verseifen des Reaktionsprodukts (RESSY, ORTODOCSU, *Bl.* [4] **33**, 1298). — F: 205° (Maquennescher Block). — Gibt beim Kochen mit Schwefelsäure 7-Brom-5-methyl-isatin (Syst. Nr. 3521).

3.5-Dibrom-4-amino-toluol, 2.6-Dibrom-4-methyl-anilin $C_7H_7NBr_2$, Formel I (H 993; E I 437). *B.* Beim Erwärmen von 2.6-Dibrom-4-methyl-benzamid mit Natriumhypobromit-Lösung (BUNING, *R.* **40**, 344, 345). Bei der Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure auf 2.6-Dibrom-4-methyl-benzoesäure-hydrazid in Eisessig unter Eiskühlung (B., *R.* **40**, 347). In geringer Menge beim Kochen von 3-Brom-4-acetamino-toluol mit 10%iger Salzsäure (NICOLET, *Am. Soc.* **43**, 2083). — F: 73,5—74,5°; der Schmelzpunkt 79° (vgl. H 993) konnte nicht erreicht werden (OLIVIER, *R.* **45**, 305). — Hydrobromid. Nadeln. Zersetzt sich nach vorhergehendem Erweichen bei 210—212° (WORRALL, *Am. Soc.* **43**, 923). Unlöslich in heißem Benzol.

3.5-Dibrom-4-diacetylamino-toluol $C_{11}H_{11}O_2NBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$ (H 994). *B.* Beim Kochen von 3.5-Dibrom-4-amino-toluol mit 4 Mol Acetanhydrid; Ausbeute 76% der Theorie (RAIFORD, TAFT, LANKELMA, *Am. Soc.* **46**, 2052).

x-Tetrabrom-4.4'-dimethyl-diphenylamin $C_{14}H_{11}NBr_4 = (CH_3 \cdot C_6H_2Br_2)_2NH$ (H 994). *B.* Aus Di-p-tolylamin und 4 Mol Brom in Eisessig (vgl. H 994) (ELSON, GIBSON, JOHNSON, *Soc.* **1929**, 1086). Beim Behandeln von 10-Chlor-3.6-dimethyl-9.10-dihydro-phenarsazin (E I **27**, 672) mit Brom in siedendem Eisessig (E., G., J., *Soc.* **1929**, 1085). — Tafeln (aus Eisessig). F: 166°.

2-Jod-4-amino-toluol, 3-Jod-4-methyl-anilin C_7H_8NI, Formel II (H 995; E I 438). *B.* Beim Kochen von 2-Jod-4-nitro-toluol mit Zinn und Salzsäure (NICOLET, SANDIN, *Am. Soc.* **49**, 1807). — F: 39°. — Liefert beim Behandeln mit Brom in Eisessig 3.5-Dibrom-2-jod-4-amino-toluol. Gibt beim Kochen mit Jod und Calciumcarbonat in Wasser + Äther 2.5-Dijod-4-amino-toluol; dieses bildet sich auch neben geringen Mengen 2.3.5-Trijod-4-amino-toluol bei der Einw. von 2 Mol Jodmonochlorid in Eisessig.

2-Jod-4-acetamino-toluol $C_9H_{10}ONI = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 995). Liefert mit 1 Mol Brom in Eisessig 5-Brom-2-jod-4-acetamino-toluol (NICOLET, SANDIN, *Am. Soc.* **49**, 1808).

I. (CH_3; Br, Br; NH_2) II. (CH_3; I; NH_2) III. (CH_3; I; NH_2) IV. (CH_3; I; Br; NH_2) V. (CH_3; I; Br, Br; NH_2)

3-Jod-4-amino-toluol, 2-Jod-4-methyl-anilin C_7H_8NI, Formel III (H 995; E I 438). Gibt beim Kochen mit 10%iger Salzsäure 3.5-Dijod-4-amino-toluol und p-Toluidin, beim Kochen mit Zinn(II)-chlorid und 10%iger Salzsäure p-Toluidin (NICOLET, *Am. Soc.* **43**, 2083). Geschwindigkeit der Abspaltung von Jod beim Erhitzen mit Zinn(II)-chlorid, Salzsäure und Eisessig: N., SAMPEY, *Am. Soc.* **49**, 1800.

5-Brom-2-jod-4-amino-toluol, 6-Brom-3-jod-4-methyl-anilin C_7H_7NBrI, Formel IV. *B.* Beim Kochen von 5-Brom-2-jod-4-acetamino-toluol mit 20%iger Salzsäure (NICOLET, SANDIN, *Am. Soc.* **49**, 1808). Bei 4-stdg. Kochen von 3.5-Dibrom-2-jod-4-amino-toluol mit Zinn(II)-chlorid in konz. Salzsäure + Eisessig (N., S., *Am. Soc.* **49**, 1809). — F: 86—87°. Mit Wasserdampf flüchtig. — Gibt bei weiterem Kochen mit Zinn(II)-chlorid in konz. Salzsäure + Eisessig 2-Jod-4-amino-toluol.

5-Brom-2-jod-4-acetamino-toluol $C_9H_9ONBrI = CH_3 \cdot C_6H_2BrI \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 2-Jod-4-acetamino-toluol mit 1 Mol Brom in Eisessig (NICOLET, SANDIN, *Am. Soc.* **49**, 1808). — Nadeln. F: 165—166°. — Läßt sich nicht weiter bromieren.

3.5-Dibrom-2-jod-4-amino-toluol, 2.6-Dibrom-3-jod-4-methyl-anilin $C_7H_6NBr_2I$, Formel V. *B.* Beim Behandeln von 2-Jod-4-amino-toluol oder 2.5-Dijod-4-amino-toluol mit 2 Mol Brom in Eisessig (NICOLET, SANDIN, *Am. Soc.* **49**, 1808). — Hellbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 109°. Mit Wasserdampf flüchtig. — Liefert beim Kochen mit Zinn(II)-chlorid in konz. Salzsäure + Eisessig je nach Dauer des Erhitzens 5-Brom-2-jod-4-amino-toluol bzw. 2-Jod-4-amino-toluol.

3.5-Dibrom-2-jod-4-acetamino-toluol $C_9H_8ONBr_2I = CH_3 \cdot C_6HBr_2I \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 3.5-Dibrom-2-jod-4-amino-toluol mit Acetylchlorid (NICOLET, SANDIN, *Am. Soc.* **49**, 1808). — Nadeln (aus Alkohol). F: 228—229°.

2.5-Dijod-4-amino-toluol, 2.5-Dijod-4-methyl-anilin $C_7H_7NI_2$, Formel VI (E I 438). *B.* Aus 2-Jod-4-amino-toluol beim Kochen mit Jod und Calciumcarbonat in Wasser + Äther oder, neben geringen Mengen 2.3.5-Trijod-4-amino-toluol, beim Behandeln mit 2 Mol Jodmonochlorid in Eisessig (NICOLET, SANDIN, *Am. Soc.* **49**, 1807, 1808). — Nadeln (aus Alkohol). F: 110°. Mit Wasserdampf langsam flüchtig. — Gibt beim Kochen mit Zinn(II)-chlorid in Salzsäure + Eisessig 2-Jod-4-amino-toluol; Geschwindigkeit dieser Reaktion: N., S. Liefert bei der Einw. von 2 Mol Brom in Eisessig 3.5-Dibrom-2-jod-4-amino-toluol.

2.5-Dijod-4-acetamino-toluol $C_9H_9ONI_2 = CH_3\cdot C_6H_2I_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 2.5-Dijod-4-amino-toluol mit Acetanhydrid (NICOLET, SANDIN, *Am. Soc.* **49**, 1808). — Nadeln. F: 193°.

3.5-Dijod-4-amino-toluol, 2.6-Dijod-4-methyl-anilin $C_7H_7NI_2$, Formel VII (H 996). *B.* Beim Kochen von 3-Jod-4-amino-toluol mit 10%iger Salzsäure (NICOLET, *Am. Soc.* **48**, 2083). — Liefert beim Kochen mit Zinn(II)-chlorid und 10%iger Salzsäure p-Toluidin.

VI. (CH_3; I; I; NH_2) VII. (CH_3; I; I; NH_2) VIII. (CH_3; I; I; I; NH_2) IX. (CH_3; NO_2; NH_2) X. (CH_3; NO_2; NH_2)

2.3.5-Trijod-4-amino-toluol, 2.3.6-Trijod-4-methyl-anilin $C_7H_6NI_3$, Formel VIII. *B.* In geringer Menge neben 2.5-Dijod-4-amino-toluol beim Behandeln von 2-Jod-4-amino-toluol mit 2 Mol Jodmonochlorid in Eisessig (NICOLET, SANDIN, *Am. Soc.* **49**, 1808). — Hellbraune Nadeln (aus Alkohol + Chloroform). F: 120—121°. — Geht beim Kochen mit Zinn(II)-chlorid in konz. Salzsäure + Eisessig in 2-Jod-4-amino-toluol über.

2-Nitro-4-amino-toluol, 3-Nitro-4-methyl-anilin $C_7H_8O_2N_2$, Formel IX (H 996; E I 438). *B.* Durch partielle Hydrierung von 2.4-Dinitro-toluol in Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol (VESELÝ, REIN, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* 1, 365; *C.* **1929** II, 1669). Beim Erwärmen von 2.4-Dinitro-toluol mit Hydrazinhydrat in Alkohol (MÜLLER, ZIMMERMANN, *J. pr.* [2] **111**, 283). — Zur Darstellung aus p-Toluidin und Salpeterschwefelsäure (H 996) vgl. H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 159. — Existiert nach SCHAUM (*A.* **462**, 206) in einer metastabilen Form vom Schmelzpunkt 69,5°, die sich allmählich in die stabile Form vom Schmelzpunkt 77° umwandelt. F: 78° (BRAND, MODERSOHN, *J. pr.* [2] **120**, 173). 1 g Essigester löst bei 20° 0,1477 g Substanz (KARTASCHOFF, *Helv.* **9**, 171). Schmelzdiagramm des binären Systems mit 3-Nitro-4-amino-toluol (Eutektikum bei 56,1—56,2° und ca. 71% 2-Nitro-4-amino-toluol): BRADY, QUICK, WELLING, *Soc.* **127**, 2266. — Wird durch Hydrazinhydrat im Rohr bei 140° zu 2.4-Diamino-toluol reduziert (MÜLLER, ZIMMERMANN, *J. pr.* [2] **111**, 283). Zur Diazotierung vgl. H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 236. Liefert beim Behandeln mit Nitrosobenzol in Eisessig 3-Nitro-4-methyl-azobenzol (MEISENHEIMER, *B.* **58**, 368; BORSCHE, EXSS, *B.* **56**, 2355). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: CASSELLA & Co., D.R.P. 422467; *C.* **1926** I, 2972; *Frdl.* **15**, 904; I. G. Farbenind., D.R.P. 437071; *Frdl.* **15**, 488. — Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl: MARGOSCHES, KRISTEN, *B.* **56**, 1947. Titrimetrische Bestimmung mit Titan(III)-chlorid in heißer Schwefelsäure und Rücktitration mit Ammoniumeisen(III)-sulfat in Gegenwart von Ammoniumrhodanid: ENGLISH, *J. ind. eng. Chem.* **12**, 997; *C.* **1921** II, 623.

2-Nitro-4-methylamino-toluol $C_8H_{10}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CH_3$ (H 997). F: 59° (COHEN, CRABTREE, *Soc.* **119**, 2060).

N.N'-[5-Chlor-vanillyliden]-bis-[2-nitro-4-amino-toluol], N.N'-Bis-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-5-chlor-vanillylidendiamin $C_{22}H_{21}O_6N_4Cl = [CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH]_2CH\cdot C_6H_2Cl(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 5-Chlor-vanillin mit 2-Nitro-4-amino-toluol in absol. Alkohol (HANN, JAMIESON, REID, *Am. Soc.* **51**, 2588). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 125° (korr.). — Pikrat $C_{22}H_{21}O_6N_4Cl + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. Schmilzt bei ca. 148° zu einem roten Öl.

2-Nitro-4-acetamino-toluol $C_9H_{10}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 998). Trennung von 3-Nitro-4-acetamino-toluol mit Hilfe von wäßrig-alkoholischer Kalilauge (1 Vol. 50%ige Kalilauge, 4 Vol. Wasser und 1 Vol. Alkohol), in der 2-Nitro-4-acetamino-toluol unlöslich ist: FRANZEN, HELWERT, *J. pr.* [2] **102**, 191. — Liefert beim Schütteln mit unterchloriger Säure in Chloroform 2-Nitro-4-acetylchloramino-toluol (CHATTAWAY, DOWDEN, *Soc.* **125**, 1197). Gibt beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,5) unterhalb 40° 2.3-Dinitro-4-acetamino-toluol und geringe Mengen 2.5-Dinitro-4-acetamino-toluol (PAGE, HEASMAN, *Soc.* **123**, 3236, 3239; vgl. SCOTT, ROBINSON, *Soc.* **121**, 846); dieselben Reaktionsprodukte entstehen in umgekehrtem Mengenverhältnis bei der Einw. von Kaliumnitrat und konz. Schwefelsäure bei 0° (SC., RO.,

Soc. **121**, 845; vgl. DADSWELL, KENNER, *Soc.* **1927**, 580). Überführung in einen orangefärbenden Schwefelfarbstoff durch Erhitzen mit Benzidin und Schwefel auf 260°: I. G. Farbenind., D.R.P. 472357; *Frdl.* **16**, 1560.

Bernsteinsäure-mono-[3-nitro-4-methyl-anilid] $C_{11}H_{12}O_5N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von N-[3-Nitro-4-methyl-phenyl]-succinimid mit verd. Natronlauge auf 50° (BRADY, QUICK, WELLING, *Soc.* **127**, 2267). — Fast farblose Nadeln (aus Benzol + wenig Alkohol). F: 163°.

Phthalsäure-mono-[3-nitro-4-methyl-anilid] $C_{15}H_{12}O_5N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von N-[3-Nitro-4-methyl-phenyl]-phthalimid mit verd. Natronlauge (BRADY, QUICK, WELLING, *Soc.* **127**, 2266). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei ca. 160° unter Zersetzung.

dl-2.3-Bis-[3-nitro-4-methyl-anilino]-butan $C_{18}H_{22}O_4N_4 = [CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CH(CH_3)-]_2$. *B.* Beim Behandeln von dl-2.3-Di-p-toluidino-butan mit Salpeterschwefelsäure bei 0° (MORGAN, HICKINBOTTOM, *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 308 T; *C.* **1925** I, 43). — Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig oder Tetrachlorkohlenstoff + Chloroform). F: 132°. Löslich in Chloroform und Aceton, schwer löslich in Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff. — Gibt beim Erwärmen mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure 2-Nitro-4-amino-toluol. Verhalten gegen Formaldehyd: M., H. — Die Salze mit Mineralsäuren sind farblos und werden durch Wasser leicht zersetzt.

meso-2.3-Bis-[3-nitro-4-methyl-anilino]-butan $C_{18}H_{22}O_4N_4 = [CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CH(CH_3)-]_2$. *B.* Beim Behandeln von meso-2.3-Di-p-toluidino-butan mit Salpeterschwefelsäure bei 0° (MORGAN, HICKINBOTTOM, *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 308 T; *C.* **1925** I, 43). — Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 186°. Schwer löslich in Benzol, leichter in Xylol. — Gibt beim Erwärmen mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure 2-Nitro-4-amino-toluol.

2-Nitro-4-acetylchloramino-toluol $C_9H_9O_3N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln von 2-Nitro-4-acetamino-toluol mit unterchloriger Säure in Chloroform (CHATTAWAY, DOWDEN, *Soc.* **125**, 1197). — Blaßgelbe Tafeln (aus Petroläther). F: 51,5°. Schwer löslich in warmem Petroläther. — Geht beim Erwärmen mit Essigsäure in 2-Nitro-4-acetamino-toluol über. Verharzt beim Erhitzen mit Eisessig im Rohr.

3-Nitro-4-amino-toluol, 2-Nitro-4-methyl-anilin $C_7H_8O_2N_2$, Formel X (H 1000; E I 439). *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-3-nitro-toluol mit 30%igem Ammoniak im Autoklaven auf 175° (GINDRAUX, *Helv.* **12**, 933). Neben 4-Nitro-3-amino-toluol aus 3.4-Dinitro-toluol beim Behandeln mit Zinn(II)-chlorid und alkoh. Salzsäure bei 7° (BURTON, KENNER, *Soc.* **119**, 1052, 1053) oder in geringer Menge beim Erhitzen mit 2,5 n-methylalkoholischem Ammoniak unter Druck auf 150° (K., PARKIN, *Soc.* **117**, 858). — Thermische Analyse des Systems mit 2-Nitro-4-amino-toluol (Eutektikum bei 56,1—56,2° und 29% 3-Nitro-4-amino-toluol): BRADY, QUICK, WELLING, *Soc.* **127**, 2266; mit 4-Nitro-3-amino-toluol (Eutektikum bei 70° und 52% 3-Nitro-4-amino-toluol): BU., K. — Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung: FRANCIS, *Am. Soc.* **48**, 1634. Liefert mit Furfurol beim Erwärmen auf dem Wasserbad oder bei längerem Kochen in Alkohol Oxyglutacondialdehyd-bis-[2-nitro-4-methyl-anil] (S. 536) (FISCHER, BALLING, ALDINGER, *J. pr.* [2] **100**, 108). — Schädigende Wirkung beim Aufstäuben auf Pflanzen: MOORE, CAMPBELL, *J. afric. Res.* **28** [1924], 402. — Anwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 386054, 390627, 395917, 402868, 408505; *C.* **1924** I, 2639; II, 2503, 2790; *Frdl.* **14**, 1006, 1012, 1022, 1024, 1043; I. G. Farbenind., D.R.P. 447420; *Frdl.* **15**, 473; ROWE, CORBISHLEY, *J. Soc. Dyers Col.* **41**, 278; *C.* **1926** I, 505. — Titrimetrische Bestimmung mit Titan(III)-chlorid in heißer Schwefelsäure und Rücktitration mit Ammoniumeisen(III)-sulfat in Gegenwart von Ammoniumrhodanid: ENGLISH, *J. ind. eng. Chem.* **12**, 997; *C.* **1921** II, 623. Quantitative Bestimmung auf Grund der Ammoniak-Abspaltung beim Kochen mit Alkalilauge: SEMIGANOWSKI, *Fr.* **72**, 297. Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl: MARGOSCHES, KRISTEN, *B.* **56**, 1947.

3-Nitro-4-methylamino-toluol $C_8H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CH_3$ (H 1001; E I 440). *B.* Beim Erhitzen von 4-Brom-3-nitro-toluol mit 33%iger Methylamin-Lösung im Rohr auf 150° (BRADY, REYNOLDS, *Soc.* **1928**, 202). Die Bildung aus 3-Nitro-4-amino-toluol nach GATTERMANN (*B.* **18**, 1847; H 1001) gibt schlechte Ausbeuten (B., R.). — Gibt beim Behandeln mit $Na_2S_2O_4$, Diazotieren und Kochen der Diazoniumsalz-Lösung 1.5-Dimethyl-benztriazol (Syst. Nr. 3804).

3-Nitro-4-dimethylamino-toluol $C_9H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(CH_3)_2$ (H 1001; E I 440). *B.* Entsteht in Form der Additionsverbindung mit Trinitromethan $C_9H_{12}O_2N_2 + CHO_6N_3$ bei der Einw. von Tetranitromethan auf Dimethyl-p-toluidin bei Gegenwart von Borsäure in Alkohol unter Eiskühlung; man zersetzt mit verd. Natronlauge (SCHMIDT, FISCHER, *B.* **53**, 1530). — $Kp_{0,5}$: 110—113° (korr.). Mit Wasserdampf flüchtig. — Verbindung mit Trinitromethan $C_9H_{12}O_2N_2 + CHO_6N_3$. *B.* s. o. Aus 3-Nitro-4-dimethylamino-toluol und Trinitromethan in

wäßrig-alkoholischer Lösung unter Kühlung (SCH., F., *B.* **58**, 1533). Gelbe, zersetzliche Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei langsamem Erhitzen bei 91—92°. Leicht löslich in Chloroform, Methanol, Alkohol, Aceton, Nitrobenzol, warmem Benzol und Essigester, schwer in Äther, sehr schwer in Ligroin. Liefert beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in Gegenwart von Graphit 3-Amino-4-dimethylamino-toluol und Trinitromethan.

3-Nitro-4-diäthylamino-toluol $C_{11}H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (SCHMIDT, FISCHER, *B.* **58**, 1533). — $Kp_{0,7}$: 101—102° (korr.). — Verbindung mit Trinitromethan $C_{11}H_{16}O_2N_2 + CHO_6N_3$. Zersetzt sich bei 91°. Wird beim Erwärmen mit wäßr. Natronlauge in 3-Nitro-4-diäthylamino-toluol und Trinitromethan gespalten.

2.2′-Dinitro-4.4′-dimethyl-diphenylamin $C_{14}H_{13}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel (H 1002). *B.* Beim Behandeln von N.N-Di-p-tolyl-hydroxylamin mit 2 Mol NO_2 in Äther + Benzol in einer Kältemischung (WIELAND, ROTH, *B.* **58**, 224). — Rote Nadeln (aus Benzol). F: 192—193° (Zers.).

O_2N NO_2
$CH_3\cdot\langle\;\rangle\cdot NH\cdot\langle\;\rangle\cdot CH_3$

4-Nitro-benzaldehyd-[2-nitro-4-methyl-anil] $C_{14}H_{11}O_4N_3 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N{:}CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Kochen von 3-Nitro-4-amino-toluol mit 4-Nitro-benzaldehyd in Eisessig (LOWY, KING, *Am. Soc.* **48**, 627). — Gelbe Nadeln. F: 161,5°. Löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol, Eisessig und Aceton, schwer löslich in Wasser. — Wird durch verd. Salzsäure in die Komponenten gespalten.

2.4-Dinitro-benzaldehyd-[2-nitro-4-methyl-anil] $C_{14}H_{10}O_6N_4 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N{:}CH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Nitro-4-amino-toluol mit 2.4-Dinitro-benzaldehyd in Eisessig (LOWY, WESCOTT, *Am. Soc.* **42**, 853). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 195°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Eisessig, schwer in Alkohol und Benzol, sehr schwer in Wasser.

1.5-Bis-[2-nitro-4-methyl-phenylimino]-pentanon-(2) bzw. **1.5-Bis-[2-nitro-4-methyl-phenylimino]-penten-(2)-ol-(2), Oxyglutacondialdehyd-bis-[2-nitro-4-methyl-anil]** $C_{19}H_{18}O_5N_4 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N{:}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH{:}N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3$ bzw. $CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N{:}CH\cdot CH_2\cdot CH{:}C(OH)\cdot CH{:}N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3$ bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 3-Nitro-4-amino-toluol und Furfurol beim Erwärmen ohne Lösungsmittel oder bei längerem Kochen in Alkohol (FISCHER, BALLING, ALDINGER, *J. pr.* [2] **100**, 108). — Rote Prismen (aus Pyridin + Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 175°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, Äther und Aceton, leicht in Pyridin und Chinolin; die Lösungen färben sich auf Zusatz von Mineralsäuren intensiv rotviolett. — $C_{19}H_{18}O_5N_4 + HCl + H_2O$(?). Schwarzviolettes Pulver. Die Lösungen in Alkohol und in Eisessig sind karmoisinrot und zersetzen sich schon in der Kälte.

Salicylaldehyd-[2-nitro-4-methyl-anil] $C_{14}H_{12}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N{:}CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 3-Nitro-4-amino-toluol und Salicylaldehyd in Alkohol (GALLAGHER, *Bl.* [4] **29**, 691). — F: 112°. Färbt sich am Licht tief gelb. Ist sehr stark thermotrop.

3-Nitro-4-acetamino-toluol $C_9H_{10}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 1002; E I 440). *B.* Beim Behandeln einer Lösung von p-Toluidin in Eisessig, Acetanhydrid oder in einem Gemisch von Eisessig + Acetanhydrid mit Kupfernitrat bei 35°, mit Eisennitrat bei 60—80°, mit Quecksilber(I)-nitrat bei 70° oder mit Lithiumnitrat bei Siedetemperatur (BACHARACH, *Am. Soc.* **49**, 1525). Bei der Umsetzung von 4-Acetamino-toluol mit Nitrobiuret in konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **51**, 1803). — Existiert nach SCHAUM (*Z. anorg. Ch.* **148**, 223; *A.* **462**, 205; vgl. H 1002) in einer stabilen farblosen Form vom Schmelzpunkt ca. 95°, in einer metastabilen hellgelben Form vom Schmelzpunkt ca. 93,5° und in einer instabilen dunkelgelben Form. Umwandlungsgeschwindigkeiten: SCH. Schmelzpunkt der gelben Form: 94—94,3° (D., BL.), 94° (BA.). 1 g löst sich bei 0° in 83 cm^3 wäßrig-alkoholischer Kalilauge (1 Vol. 50%ige Kalilauge, 4 Vol. Wasser und 1 Vol. Alkohol) (FRANZEN, HELWERT, *J. pr.* [2] **102**, 191). — Liefert beim Schütteln mit unterchloriger Säure in Chloroform 3-Nitro-4-acetylchloramino-toluol (CHATTAWAY, DOWDEN, *Soc.* **125**, 1197). — Quantitative Bestimmung auf Grund der Ammoniak-Abspaltung beim Kochen mit Alkalilauge: SEMIGANOWSKI, *Fr.* **72**, 297.

dl-2.3-Bis-[2-nitro-4-methyl-anilino]-butan $C_{18}H_{22}O_4N_4 = [CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CH(CH_3)-]_2$. *B.* Beim Behandeln von dl-2.3-Di-p-toluidino-butan mit Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig bei 0° (MORGAN, HICKINBOTTOM, *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 308 T; *C.* **1925** I, 43). — Bräunlichrote Nadeln (aus Eisessig). F: 200°. Löslich in Chloroform, schwer löslich in Alkohol und kaltem Aceton. — Geht beim Nitrieren in dl-2.3-Bis-[2.6-dinitro-4-methyl-anilino]-butan (S. 539) über.

meso-2.3-Bis-[2-nitro-4-methyl-anilino]-butan $C_{18}H_{22}O_4N_4 = [CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CH(CH_3)-]_2$. *B.* Beim Behandeln von meso-2.3-Di-p-toluidino-butan mit Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig unter anfänglicher Kühlung unterhalb —10° (MORGAN, HICKIN-

BOTTOM, *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 308 T; *C.* **1925** I, 43). — Rote Tafeln (aus Aceton). F: 195°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig. — Geht beim Nitrieren in meso-2.3-Bis-[2.6-dinitro-4-methyl-anilino]-butan (S. 539) über.

3-Nitro-4-acetylchloramino-toluol $C_9H_9O_3N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln von 3-Nitro-4-acetamino-toluol mit unterchloriger Säure in Chloroform (CHATTAWAY, DOWDEN, *Soc.* **125**, 1197). — Blaßgelbe Prismen (aus Chloroform oder Eisessig). F: 125—126°. Leicht löslich in warmem Chloroform. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit wenig Salzsäure in Eisessig unter Chlorentwicklung und Bildung von 3-Nitro-4-acetamino-toluol. Verharzt beim Erhitzen mit Eisessig im Rohr auf 100°.

3-Nitro-4-[5-nitro-2-methyl-benzolsulfonylamino]-toluol, 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-[2-nitro-4-methyl-anilid] $C_{14}H_{13}O_6N_3S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-p-toluidid mit 36%iger Salpetersäure bei 75° (SCHULOFF, POLLAK, RIESS, *B.* **62**, 1855). — Krystalle (aus Eisessig). F: 189°.

3-Nitro-4-p-toluolsulfonylamino-toluol, p-Toluolsulfonsäure-[2-nitro-4-methyl-anilid] $C_{14}H_{14}O_4N_2S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (H 1006; E I 441). *B.* Neben p-Toluolsulfonsäure-[2.6-dinitro-4-methyl-anilid] beim Behandeln von p-Toluolsulfonsäure-p-toluidid mit 1 Mol N_2O_4 in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff oder Eisessig (BATTEGAY, KERN, *Bl.* [4] **41**, 1338). — F: 145—146°.

Malonsäure-bis-[x-nitro-4-methyl-anilid] $C_{17}H_{16}O_6N_4 = [CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO]_2CH_2$. *B.* Beim Eintragen der Verbindung $C_{17}H_{16}O_2N_2Cl_2S$ (s. bei Malonsäure-di-p-toluidid, S. 508) in rauchende Salpetersäure (NAIK, JADHAV, *J. indian chem. Soc.* **3**, 264, 271; *C.* **1927** I, 1456). — Gelb. Sintert bei 85°, schmilzt unter Zersetzung bei 120°.

3-Chlor-2-nitro-4-amino-toluol, 2-Chlor-3-nitro-4-methyl-anilin $C_7H_7O_2N_2Cl$, Formel I (H 1006). F: 67—68° (BURTON, KENNER, *Soc.* **119**, 1052).

p-Toluolsulfonsäure-[6-chlor-2(?)-nitro-4-methyl-anilid] $C_{14}H_{13}O_4N_2ClS = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrierung von p-Toluolsulfonsäure-[2-chlor-4-methyl-anilid] mit verd. Salpeterschwefelsäure bei 70° (SCHULOFF, POLLAK, RIESS, *B.* **62**, 1854). — Krystalle (aus Alkohol). F: 197°. — Läßt sich mit 80%iger Salpetersäure nicht verseifen.

6-Chlor-3-nitro-4-amino-toluol, 5-Chlor-2-nitro-4-methyl-anilin $C_7H_7O_2N_2Cl$, Formel II (H 1007; E I 441). *B.* In geringer Menge bei längerem Erhitzen des Natriumsalzes der 6-Chlor-3-nitro-toluol-sulfonsäure-(4) mit wäßr. Ammoniak im Rohr auf 135—145° (DAVIES, *Soc.* **119**, 869).

I. (CH_3; NO_2; Cl; NH_2) II. (CH_3; Cl; NO_2; NH_2) III. (CH_3; Cl; Cl; NO_2; NH_2) IV. (CH_3; NO_2; Br; Br; $N(CO \cdot CH_3)_2$)

6-Chlor-3-nitro-4-acetamino-toluol $C_9H_9O_3N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 1007; E I 441). Zur Bildung aus 2-Chlor-4-acetamino-toluol und Salpetersäure (D: 1,5) (vgl. H 1007) vgl. DAVIES, *Soc.* **119**, 868. — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 112° (korr.).

2.6-Dichlor-3-nitro-4-amino-toluol, 3.5-Dichlor-2-nitro-4-methyl-anilin $C_7H_6O_2N_2Cl_2$, Formel III. *B.* Beim Kochen von 2.6-Dichlor-3-nitro-4-acetamino-toluol mit alkoh. Natronlauge (DAVIES, *Soc.* **121**, 814). — Orangefarbene Nadeln. F: 130—131°. — Hydrochlorid. Nadeln. Schwer löslich in konz. Salzsäure. Wird durch kaltes Wasser sofort hydrolysiert.

2.6-Dichlor-3-nitro-4-acetamino-toluol $C_9H_8O_3N_2Cl_2 = CH_3 \cdot C_6HCl_2(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 2.6-Dichlor-4-acetamino-toluol mit Salpetersäure (D: 1,49) unter Eiskühlung (DAVIES, *Soc.* **121**, 813). — Nadeln (aus Alkohol). F: 180°. Schwer löslich in kaltem, löslich in heißem Alkohol. Löst sich in heißer Natronlauge mit anfangs grüner, dann roter Farbe.

3.5-Dibrom-2-nitro-4-diacetylamino-toluol $C_{11}H_{10}O_4N_2Br_2$, Formel IV. *B.* Beim Kochen von 3.5-Dibrom-2-nitro-4-amino-toluol mit Acetanhydrid und Natriumacetat (BORSCHE, TRAUTNER, *A.* **447**, 16). — Krystalle (aus Eisessig oder Alkohol). F: 170°.

2.3-Dinitro-4-amino-toluol, 2.3-Dinitro-4-methyl-anilin $C_7H_7O_4N_3$, Formel V auf S. 538. B. Aus 2.3-Dinitro-4-acetamino-toluol beim Erwärmen mit Natronlauge oder besser beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (SCOTT, ROBINSON, *Soc.* **121**, 846). — Orangegelbe Nadeln (aus Methanol). F: 124°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in wäßrig-alkoholischer Salzsäure eine farblose Lösung, die mit Eisenchlorid rötlichviolett wird. — Gibt beim Behandeln mit Caroscher Säure und nachfolgenden Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,5) 2.3.4-Trinitro-toluol.

2.3-Dinitro-4-acetamino-toluol $C_9H_9O_5N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Neben wenig 2.5-Dinitro-4-acetamino-toluol beim Behandeln von 2-Nitro-4-acetamino-toluol mit Salpetersäure (D: 1,5) unterhalb 40° (PAGE, HEASMAN, *Soc.* **123**, 3236, 3239; vgl. SCOTT, ROBINSON, *Soc.* **121**, 846). — Nadeln (aus Eisessig oder Essigester). F: 174,5° (Sc., R.), 174° (unkorr.) (P., H.).

2.5-Dinitro-4-amino-toluol, 2.5-Dinitro-4-methyl-anilin $C_7H_7O_4N_3$, Formel VI. *B.* Aus 2.5-Dinitro-4-acetamino-toluol beim Erwärmen mit Natronlauge oder besser beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (SCOTT, ROBINSON, *Soc.* **121**, 844). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 189—190° (PAGE, HEASMAN, *Soc.* **123**, 3240), 189° (Sc., Ro.). Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (Sc., Ro.). Die Lösung in Benzol ist gelb, die Lösung in Alkohol orangegelb (Sc., Ro.). Löst sich in heißer konzentrierter Salzsäure mit gelber Farbe und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder aus (Sc., Ro.). — Gibt bei der Reduktion mit Schwefelwasserstoff in Pyridin und Ammoniak (D: 0,880) bei 100° 5-Nitro-2.4-diamino-toluol (BRADY, DAY, REYNOLDS, *Soc.* **1929**, 2265). Beim Kochen mit Zinkstaub in wäßrig-alkoholischer Salzsäure entsteht eine farblose Lösung, die mit Eisenchlorid eine karminrote Färbung gibt (Sc., Ro.). Liefert beim Behandeln mit Caroscher Säure und folgenden Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,5) 2.4.5-Trinitro-toluol (Sc., Ro.). Löst sich in warmem Acetanhydrid unverändert, bei Gegenwart von wenig Schwefelsäure entsteht 2.5-Dinitro-4-acetamino-toluol (Sc., Ro.).

V. CH_3; $\cdot NO_2$; $\cdot NO_2$; NH_2
VI. CH_3; $\cdot NO_2$; $O_2N \cdot$; NH_2
VII. CH_3; $O_2N \cdot$; $\cdot NO_2$; NH_2
VIII. CH_3; $O_2N \cdot$; $\cdot NO_2$; NH_2

2.5-Dinitro-4-acetamino-toluol $C_9H_9O_5N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Neben etwas 2.3-Dinitro-4-acetamino-toluol beim Behandeln von 2-Nitro-4-acetamino-toluol mit Kaliumnitrat in konz. Schwefelsäure bei 0° (SCOTT, ROBINSON, *Soc.* **121**, 845; vgl. DADSWELL, KENNER, *Soc.* **1927**, 580). — Krystalle (aus Acetanhydrid). F: 122° (unkorr.) (PAGE, HEASMAN, *Soc.* **123**, 3239).

2.6-Dinitro-4-amino-toluol, 3.5-Dinitro-4-methyl-anilin $C_7H_7O_4N_3$, Formel VII (H 1009; E I 442). *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von 2.4.6-Trinitro-toluol in Pyridin und Piperidin bei 0° (BRADY, DAY, REYNOLDS, *Soc.* **1929**, 2266).

3.5-Dinitro-4-amino-toluol, 2.6-Dinitro-4-methyl-anilin $C_7H_7O_4N_3$, Formel VIII (H 1009; E I 442). *B.* Zur Bildung aus Acet-p-toluidid (vgl. H 1009) durch Nitrierung und folgende Hydrolyse vgl. BRADY, DAY, ROLT, *Soc.* **121**, 527; HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* **123**, 2989. Beim Erhitzen von 3.5-Dinitro-4-hydroxylamino-toluol mit wäßr. Ammoniak (BORSCHE, FESKE, *B.* **59**, 688). — F: 172° (LINDEMANN, KRAUSE, *J. pr.* [2] **115**, 264), 170° (KNIPHORST, *R.* **44**, 702). — Liefert bei der Reduktion mit Schwefelwasserstoff in Pyridin bei Gegenwart von Ammoniak bei 100° (BRADY, DAY, REYNOLDS, *Soc.* **1929**, 2265) oder mit Natriumsulfid in siedendem wäßrigem Alkohol (L., KR.) 5-Nitro-3.4-diamino-toluol.

3.5-Dinitro-4-cyclohexylamino-toluol $C_{13}H_{17}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_{11}$. *B.* Beim Behandeln von Cyclohexyl-p-toluidin-hydrochlorid mit konz. Salpetersäure, neben wenig x-Trinitro-4-cyclohexylamino-toluol (BUSCH, GEBELEIN, *J. pr.* [2] **115**, 118). — Orangefarbene Prismen (aus Alkohol). F: 78°.

3.5-Dinitro-4-acetamino-toluol $C_9H_9O_5N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 1010). *B.* Beim Behandeln von 3.5-Dinitro-4-amino-toluol mit Acetanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure (KNIPHORST, *R.* **44**, 702).

2.6-Dinitro-4-methyl-carbanilsäure-methylester $C_9H_9O_6N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von N-Nitro-N-äthyl-N'-[2.6-dinitro-4-methyl-phenyl]-harnstoff mit absol. Methanol (KNIPHORST, *R.* **44**, 704). — Hellgelbe Krystalle. F: 153°.

2.6-Dinitro-4-methyl-carbanilsäure-äthylester $C_{10}H_{11}O_6N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (KNIPHORST, *R.* **44**, 703). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 136°. Leicht löslich in heißem Alkohol, kaltem Benzol und Chloroform, schwer in kaltem Alkohol, heißem Äther und Petroläther und in siedendem Wasser.

2.6-Dinitro-4-methyl-phenylharnstoff $C_8H_8O_5N_4 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von N-Nitro-N-äthyl-N'-[2.6-dinitro-4-methyl-phenyl]-harnstoff mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (KNIPHORST, *R.* **44**, 703). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 209°. Leicht löslich in siedendem Aceton, ziemlich leicht in heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Aceton, sehr schwer in Wasser, Benzol, Chloroform und Petroläther. — Gibt beim Behandeln mit 25%igem wäßrigem Ammoniak 3.5-Dinitro-4-amino-toluol.

N-Phenyl-N'-[2.6-dinitro-4-methyl-phenyl]-harnstoff $C_{14}H_{12}O_5N_4 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von N-Nitro-N-methyl-N'-[2.6-dinitro-4-methyl-phenyl]-harnstoff mit Anilin in Alkohol (KNIPHORST, *R.* **44**, 722). — Gelbe Nadeln. F: 202° (Zers.). Leicht löslich in kaltem Aceton, schwer in siedendem Alkohol.

N-Nitro-N-methyl-N'-[2.6-dinitro-4-methyl-phenyl]-harnstoff $C_9H_9O_7N_5 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot CO\cdot N(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von N-Methyl-N'-p-tolyl-harnstoff mit absol. Salpetersäure bei —15°, zuletzt bei Raumtemperatur (KNIPHORST, *R.* **44**, 717). — F: 112° (Zers.). — Liefert beim Erhitzen mit Wasser 3.5-Dinitro-4-amino-toluol, beim Erwärmen mit absol. Alkohol 2.6-Dinitro-4-methyl-carbanilsäure-äthylester. Gibt beim Behandeln mit Anilin in Alkohol N-Phenyl-N'-[2.6-dinitro-4-methyl-phenyl]-harnstoff.

N-Nitro-N-äthyl-N'-[2.6-dinitro-4-methyl-phenyl]-harnstoff $C_{10}H_{11}O_7N_5 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot CO\cdot N(NO_2)\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von N-Äthyl-N'-p-tolyl-harnstoff mit absol. Salpetersäure, zunächst bei —15°, dann bei Raumtemperatur (KNIPHORST, *R.* **44**, 702). — Löslich in kaltem Chloroform, unlöslich in Petroläther. — Liefert beim Kochen mit Wasser oder Behandeln mit kalter 10%iger Natronlauge 3.5-Dinitro-4-amino-toluol. Gibt beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak 2.6-Dinitro-4-methyl-phenylharnstoff. Bei der Einw. von absol. Alkohol erhält man 2.6-Dinitro-4-methyl-carbanilsäure-äthylester; analog verläuft die Reaktion mit absol. Methanol. Liefert beim Erhitzen mit Anilin in Äther N-Phenyl-N'-[2.6-dinitro-4-methyl-phenyl]-harnstoff (K., *R.* **44**, 721).

dl-2.3-Bis-[2.6-dinitro-4-methyl-anilino]-butan $C_{18}H_{20}O_8N_6 = [CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)-]_2$. *B.* Beim Behandeln von dl-2.3-Di-p-toluidino-butan mit Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig unter anfänglicher Kühlung unterhalb —10° (MORGAN, HICKINBOTTOM, *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 308 T; *C.* **1925** I, 43). — Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 230°. Schwer löslich in Aceton und Äther. — Liefert beim Erwärmen mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure 3.5-Dinitro-4-amino-toluol. Beim Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge entstehen 3.5-Dinitro-4-oxy-toluol und 2.3-Diamino-butan. — Gibt in Aceton mit 50%iger Kalilauge eine purpurrote Färbung.

meso-2.3-Bis-[2.6-dinitro-4-methyl-anilino]-butan $C_{18}H_{20}O_8N_6 = [CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)-]_2$. *B.* Beim Behandeln von meso-2.3-Di-p-toluidino-butan mit Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig bei —15° bis —10° (MORGAN, HICKINBOTTOM, *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 308 T; *C.* **1925** I, 43). — Orangefarbene Tafeln (aus Benzol). F: 212°. — Liefert beim Erwärmen mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure 3.5-Dinitro-4-amino-toluol. — Gibt in Aceton mit Natronlauge eine purpurrote Färbung.

4-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-[2.6-dinitro-4-methyl-anilid] $C_{13}H_{10}O_8N_4S = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-p-toluidid mit Salpetersäure (BELL, *Soc.* **1928**, 2777). — Krystalle (aus Eisessig). F: 185°.

p-Toluolsulfonsäure-[2.6-dinitro-4-methyl-anilid] $C_{14}H_{13}O_6N_3S = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Neben p-Toluolsulfonsäure-[2-nitro-4-methyl-anilid] beim Behandeln von p-Toluolsulfonsäure-p-toluidid mit 1 Mol N_2O_4 in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff oder Eisessig (BATTEGAY, KERN, *Bl.* [4] **41**, 1338). — F: 201°.

p-Toluolsulfonsäure-[N-nitroso-2.6-dinitro-4-methyl-anilid] $C_{14}H_{12}O_7N_4S = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot N(NO)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von p-Toluolsulfonsäure-p-toluidid mit 2 Mol N_2O_4 (BATTEGAY, KERN, *Bl.* [4] **41**, 1338). — Krystalle. F: 130°. Sehr schwer löslich.

dl-2.3-Bis-[2.6-dinitro-4-methyl-phenylnitramino]-butan $C_{18}H_{18}O_{12}N_8 = [CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot N(NO_2)\cdot CH(CH_3)-]_2$. *B.* Beim Behandeln von dl-2.3-Di-p-toluidino-butan mit überschüssiger Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig + Acetanhydrid (MORGAN, HICKINBOTTOM, *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 308 T; *C.* **1925** I, 43). — Blaßgelbe Tafeln (aus Eisessig), fast farbloses Krystallpulver (aus rauchender Salpetersäure). Zersetzt sich bei 178—180°. Löslich in Aceton, schwer löslich in Alkohol und Äther.

meso-2.3-Bis-[2.6-dinitro-4-methyl-phenylnitramino]-butan (?) $C_{18}H_{18}O_{12}N_8 = [CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot N(NO_2)\cdot CH(CH_3)-]_2$(?). *B.* Eine Verbindung, der diese Konstitution zugeschrieben wird, entsteht beim Behandeln von meso-2.3-Di-p-toluidino-butan mit Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig bei 0° (MORGAN, HICKINBOTTOM, *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 308 T; *C.* **1925** I, 43). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 163—164° (Zers.). Leicht löslich in Aceton.

3-Chlor-2.6-dinitro-4-amino-toluol, 2-Chlor-3.5-dinitro-4-methyl-anilin $C_7H_6O_4N_3Cl$, Formel I auf S. 540. *B.* Beim Erwärmen von 2-Chlor-3.5-dinitro-4-methyl-benzoesäure-azid mit Essigsäure (LINDEMANN, *Helv.* **11**, 1028; L., PABST, *A.* **462**, 43). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 173°. — Beim Aufbewahren mit alkoh. Äthylnitrit-Lösung entsteht 3-Chlor-2.6-dinitro-toluol.

3-Chlor-2.6-dinitro-4-acetamino-toluol $C_9H_8O_5N_3Cl = CH_3\cdot C_6HCl(NO_2)_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Chlor-2.6-dinitro-4-amino-toluol bei Einw. von Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure (LINDEMANN, PABST, *A.* **462**, 43). — Stäbchen (aus Benzol). F: 154°. Löslich in Alkohol.

2-Chlor-3.5-dinitro-4-amino-toluol, 3-Chlor-2.6-dinitro-4-methyl-anilin $C_7H_6O_4N_3Cl$, Formel II. *B.* Beim Behandeln von 2-Chlor-3.5-dinitro-4-acetamino-toluol mit kalter Schwefelsäure (DAVIES, *Soc.* **119**, 868). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 137° (korr.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Löst sich schwer in kalter konzentrierter Salzsäure und wird beim Verdünnen wieder ausgefällt. Die alkoh. Lösung besitzt einen angenehmen, fruchtartigen Geruch.

2-Chlor-3.5-dinitro-4-acetamino-toluol $C_9H_8O_5N_3Cl = CH_3 \cdot C_6HCl(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 2-Chlor-4-acetamino-toluol mit überschüssiger Salpetersäure (D: 1,5) unter Kühlung (DAVIES, *Soc.* **119**, 868). — Blättchen (aus Alkohol). F: 238° (korr.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

I. CH_3; O_2N, NO_2; Cl; NH_2 II. CH_3; Cl; O_2N, NO_2; NH_2 III. CH_3; O_2N, NO_2; Br; NH_2 IV. CH_3; O_2N, NO_2; Br, Br; $NH \cdot CO \cdot CH_3$

3-Brom-2.6-dinitro-4-amino-toluol, 2-Brom-3.5-dinitro-4-methyl-anilin $C_7H_6O_4N_3Br$, Formel III (E I 445). *B.* Beim Erwärmen von 2-Brom-3.5-dinitro-4-methyl-benzoesäure-azid mit Essigsäure (LINDEMANN, PABST, *A.* **462**, 41). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 170°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Benzol, schwerer in Benzin und Wasser. — Beim Aufbewahren mit alkoh. Äthylnitrit-Lösung entsteht 3-Brom-2.6-dinitro-toluol.

3-Brom-2.6-dinitro-4-acetamino-toluol $C_9H_8O_5N_3Br = CH_3 \cdot C_6HBr(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (E I 445). *B.* Beim Behandeln von 3-Brom-2.6-dinitro-4-amino-toluol mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure (LINDEMANN, PABST, *A.* **462**, 41). — Nadeln (aus Benzin). F: 151°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Benzin, leicht löslich in siedendem Benzol, siedendem Eisessig und in kaltem Alkohol.

2-Brom-3.5-dinitro-4-methyl-carbanilsäure-äthylester $C_{10}H_{10}O_6N_3Br = CH_3 \cdot C_6HBr(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 2-Brom-3.5-dinitro-4-methyl-benzoesäure-azid mit Alkohol (LINDEMANN, PABST, *A.* **462**, 41). — F: 122°.

3.5-Dibrom-2.6-dinitro-4-acetamino-toluol $C_9H_7O_5N_3Br_2$, Formel IV (H 1012). *B.* Beim Behandeln von 3.5-Dibrom-2-nitro-4-acetamino-toluol mit Salpetersäure (D: 1,52) und Pyroschwefelsäure, erst bei 0°, dann bei 35° (vgl. H 1012) (Ausbeute ca. 50%) (BORSCHE, TRAUTNER, *A.* **447**, 16).

x-Trinitro-4-cyclohexylamino-toluol $C_{13}H_{16}O_6N_4 = CH_3 \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot NH \cdot C_6H_{11}$. *B.* Beim Schütteln von Cyclohexyl-p-toluidin-hydrochlorid mit konz. Salpetersäure und nachfolgenden Erhitzen (BUSCH, GEBELEIN, *J. pr.* [2] **115**, 119). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 121°.
[BEGER]

4. ***1¹-Amino-1-methyl-benzol, ω-Amino-toluol, Benzylamin*** $C_7H_9N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (H 1013; E I 445).

Bildung und Darstellung.

Durch Erhitzen von Benzylbromid mit Acetamid auf 200° und Verseifen des entstandenen N-Benzyl-acetamids (vgl. H 1013) mit siedender konzentrierter Salzsäure (ERICKSON, *B.* **59**, 2667; vgl. CAROTHERS, JONES, *Am. Soc.* **47**, 3052 Anm.). Bei der Umsetzung von Benzylmagnesiumchlorid mit Monochloramin in Äther unterhalb 0° (COLEMAN, HAUSER, *Am. Soc.* **50**, 1194). Beim Kochen von Benzylazid mit überschüssigem Natriumarsenit in verd. Alkohol (GUTMANN, *B.* **57**, 1957; *Fr.* **66**, 241). Neben geringen Mengen Di- und Tribenzylamin bei der Einw. von Ammoniak auf Benzylalkohol (vgl. E I 445) bei Gegenwart von Aluminiumoxyd in Nitrobenzol bei 170—210° (ROSENMUND, JOITHE, *B.* **58**, 2054, 2056). Neben Benzyliden-benzylamin bei der Hydrierung von Benzaldehyd in alkoh. Ammoniak bei Gegenwart von Nickel (MIGNONAC, *C. r.* **172**, 226) oder von Hydrobenzamid (E II 7, 166) in Gegenwart von Nickel in absol. Alkohol oder Äther bei Raumtemperatur (MI., *C. r.* **171**, 116, 1149). Entsteht bei der Hydrierung von α-Benzaldoxim (vgl. H 1014) in Gegenwart von Palladiumkohle und 3 Äquivalenten Chlorwasserstoff in absol. Alkohol in quantitativer Ausbeute (HARTUNG, *Am. Soc.* **50**, 3371, 3372). Zur Bildung aus α-Benzaldoxim durch elektrolytische Reduktion (H 1014; E I 445) vgl. KAPLANSKY, *B.* **60**, 1843. Benzylamin entsteht in guter Ausbeute bei der Hydrierung von α-Benzaldoxim-O-acetat oder von Benzaldazin in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Eisessig (ROSENMUND, PFANKUCH, *B.* **56**, 2260, 2261) sowie bei der Reduktion von Benzaldazin mit Aluminiumamalgam in heißem ca. 90%igem Alkohol (MAZUREWITSCH, *Bl.* [4] **37**, 1163; Ж. **57**, 245).

Benzylamin bildet sich neben geringeren Mengen Benzylalkohol bei der elektrolytischen Reduktion von Benzamid (vgl. H 1014) an einer Bleikathode in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure bei 35—40° und einer Stromdichte von 0,2 Amp/cm² (KINDLER, *Ar.* **1927**, 390, 400; vgl. a. KI., D.R.P. 396453; *C.* **1924** II, 1404; *Frdl.* **14**, 401). Bei der Reduktion von Thiobenzamid (vgl. H 1014) mit Aluminiumamalgam in wäßr. Alkohol bei 60—70° oder in feuchtem Äther (KI., DEHN, *B.* **54**, 1081; KI., *A.* **431**, 213; D.R.P. 360456; *C.* **1923** II, 403; *Frdl.* **14**, 344). Bei der elektrolytischen Reduktion von Benziminoäthyläther-hydrochlorid an einer Quecksilberkathode in 10%iger Schwefelsäure bei 5—10° (Chem. Werke Grenzach, D.R.P. 360529; *C.* **1923** II, 478; *Frdl.* **14**, 345). Durch Hydrierung von Benzonitril (vgl. H 1014) in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Eisessig (ROSENMUND, PFANKUCH, *B.* **56**, 2260), in Gegenwart von Palladiumkohle in alkoh. Salzsäure (HARTUNG, *Am. Soc.* **50**, 3373), in Gegenwart von Platinoxyd in Eisessig (CAROTHERS, JONES, *Am. Soc.* **47**, 3056), in Gegenwart von Kupfer bei 150° (KOMATSU, ISHIDA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 333; *C.* **1928** I, 2370), in Gegenwart von Aluminiumamalgam in Alkohol (KI., *A.* **431**, 213) oder in Gegenwart von Nickel in wenig Dekalin oder Isoamylalkohol bei 110° und 20 Atm. (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* **56**, 1995). Beim Erhitzen von p-Toluolsulfonsäure-benzylamid mit Kaliumhydroxyd und etwas Wasser auf 250° (I. G. Farbenind., D.R.P. 464528; *C.* **1929** I, 3145; *Frdl.* **16**, 353).

Darst. Man kocht N-Benzyl-phthalimid mit 10%iger wäßriger Kalilauge und verseift die entstandene Benzylphthalamidsäure mit siedender 20%iger Salzsäure (vgl. H 1014) (HOLMES, INGOLD, *Soc.* **127**, 1810, 1811), oder man destilliert die alkal. Lösung bei 150—220° (I. G. Farbenind., D.R.P. 462652; *C.* **1929** I, 2236; *Frdl.* **16**, 363). Durch Erwärmen von N-Benzylphthalimid mit Hydrazinhydrat in Alkohol und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit warmer Salzsäure; Ausbeute 90—95% der Theorie (ING, MANSKE, *Soc.* **1926**, 2350). Man erwärmt gleiche Mengen Benzylchlorid und Hexamethylentetramin in Chloroform und zersetzt das Reaktionsprodukt mit alkoh. Salzsäure (HOLMES, INGOLD, *Soc.* **127**, 1811; vgl. H 1013).

Physikalische Eigenschaften.

Kp_{771}: 184,6—185,2° (MCVICKER, MARSH, STEWART, *Soc.* **1926**, 18); $Kp_{24,5}$: 84—85° (CAROTHERS, JONES, *Am. Soc.* **47**, 3056). Parachor: SUGDEN, *Soc.* **125**, 1185. Verbrennungswärme von flüssigem Benzylamin bei konstantem Volumen: 964,8 kcal/Mol (SWIETOSLAWSKI, POPOW, *J. Chim. phys.* **22**, 397; vgl. LEMOULT, *A. ch.* [8] **10** [1907], 412). Ultraviolett-Absorptionsspektrum von flüssigem Benzylamin sowie von Lösungen in Chloroform, Hexan, Alkohol, Wasser und Salzsäure: LEY, VOLBERT, *B.* **59**, 2122. Ultrarot-Absorptionsspektrum von Benzylamin zwischen 1,0 und 12,0 μ: BELL, *Am. Soc.* 48, 819; bis 2,40 μ: ELLIS, *Am. Soc.* **50**, 690, 691. Depolarisationsgrad und Intensität des Streulichts bei der Lichtstreuung in flüssigem Benzylamin bei 30°: BANERJEE, *Indian J. Phys.* **2**, 57; *C.* **1928** I, 1838. Beugung von Röntgenstrahlen in flüssigem Benzylamin: KRISHNAMURTI, *Indian J. Phys.* **2**, 496; *C.* **1928** II, 2098. Luminescenz von Benzylamin-Dampf bei Anregung mit Tesla-Schwingungen: McV., M., ST. Zum Dipolmoment vgl. SMYTH, *Am. Soc.* **46**, 2161.

Benzylamin ist mit Glycerin in jedem Verhältnis mischbar (PARVATIKER, MCEWEN, *Soc.* **125**, 1490). Verteilung zwischen Wasser einerseits und Chloroform, Xylol oder Äther andererseits bei 25°: SMITH, *J. phys. Chem.* **25**, 224, 625. Flüchtigkeit mit Wasserdampf: VIRTANEN, PULKKI, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **29**, Nr. 25, S. 17; *C.* **1928** I, 167; *Am. Soc.* **50**, 3145. Basenaustausch in neutraler Lösung an Permutit: WHITEHORN, *J. biol. Chem.* **56**, 754. Das Quellungsvermögen für Kautschuk ist gering (WHITBY, *C.* **1928** II, 857). Elektrische Leitfähigkeit von binären Gemischen mit Phenol, Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon in Alkohol bei 25°: HÖLZL, *M.* **50**, 294; von binären Gemischen mit verschiedenen Carbonsäuren in Alkohol bei 25°: HÖLZL, *M.* **47**, 138, 578, 589, 760. Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b in Wasser bei 25°: $2,35 \times 10^{-5}$ (potentiometrisch bestimmt) (CAROTHERS, BICKFORD, HURWITZ, *Am. Soc.* **49**, 2908). Relative Acidität des Benzylammonium-Ions in Benzol: BRÖNSTED, *B.* **61**, 2062. Potentialdifferenzen an der Grenze zwischen Luft und wäßr. Benzylamin-Lösungen: FRUMKIN, DONDE, KULVARSKAYA, *Ph. Ch.* **123**, 337.

Benzylamin hemmt die Autoxydation von Seifen (SMITH, WOOD, *Ind. eng. Chem.* 18 [1926], 692). Einfluß auf die photochemische Zersetzung von Wasserstoffperoxyd-Lösungen: ANDERSON, TAYLOR, *Am. Soc.* **45**, 656.

Chemisches Verhalten.

Zur Dehydrierung über Nickel (E I 446) vgl. noch MIGNONAC, *C. r.* **171**, 117; *A. ch.* [11] **2** [1934], 241. Benzylamin liefert bei der Oxydation mit Permanganat in Wasser oder Aceton unter Kühlung Benzaldehyd (GOLDSCHMIDT, VOETH, *A.* **435**, 266, 270). Beim Behandeln mit alkal. Permanganat-Lösung bei Gegenwart von etwas Mangansulfat bei gewöhnlicher Temperatur lassen sich neben Benzaldehyd Benzoesäure und Benzamid iolieren (KINDLER, *A.* **431**, 222). Bei der Hydrierung von Benzylamin in Gegenwart von kolloidem Platin in essigsaurer Lösung bei 50—60° und 3 Atm. bildet sich Hexahydrobenzylamin (SKITA, *B.* **57**, 1978, 1980; vgl. a. HIERS, ADAMS, *B.* **59**, 164). Dieses erhält man auch beim Hydrieren von Benzylamin-hydrochlorid

in Gegenwart von Platinschwarz (aus dem Oxyd) in 75%igem Alkohol bei 50—55° und 2—3 Atm.; Geschwindigkeit dieser Reaktion: HIERS, ADAMS. Kocht man Benzylamin in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Xylol im Wasserstoffstrom, so erhält man in guter Ausbeute Dibenzylamin; Einfluß der Siedetemperatur verschiedener Lösungsmittel auf die Reaktionsgeschwindigkeit: ROSENMUND, JORDAN, *B.* **58**, 52, 53; in Stickstoff-Atmosphäre bildet sich bei dieser Reaktion neben Dibenzylamin etwas Benzyliden-benzylamin, das beim Arbeiten im Luftstrom zum Hauptprodukt wird (ROS., JOR.).

Benzylamin liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) bei 0° ca. 49% 3-Nitro-benzylamin, ca. 43% 4-Nitro-benzylamin und ca. 8% 2-Nitro-benzylamin, bei 100° 3-Nitro-benzylamin, 4-Nitro-benzylamin und andere Produkte (GOSS, INGOLD, WILSON, *Soc.* **1926**, 2452, 2456; vgl. HOLMES, INGOLD, *Soc.* **127**, 1811; ROBINSON, *Chem. and. Ind.* **1926**, 10; ING, R., *Soc.* **1926**, 1658, 1660). Beim Erhitzen von 1 Mol Benzylamin mit 1 Atom Schwefel im Ölbad zuerst auf 130—140°, dann auf 200° oder im Rohr auf 180° bildet sich N-Benzyl-thiobenzamid (S. 560) (LEVI, *G.* **59**, 548); die H 1015 angegebene, zu Thiobenzamid führende Reaktion erfordert 1 Mol Benzylamin und 2 Atome Schwefel (LEVI; vgl. WALLACH, *A.* **259** [1890], 304). Bleibt bei längerer Einw. von Natriumammonium in flüssigem Ammoniak bei Raumtemperatur unverändert (PICON, *C. r.* **175**, 1215; *Bl.* [4] **33**, 92).

Die Umsetzung von Benzylamin mit Benzophenonchlorid (vgl. H 1016) zu Benzophenonbenzylimid tritt in Gegenwart von Pyridin schon in der Kälte ein (SOMMELET, *C. r.* **184**, 1339). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wäßrig-alkoholische Lösung von Benzylamin und Formaldehyd entsteht eine Verbindung $C_{17}H_{20}N_2S$ (S. 545); analog verläuft die Reaktion mit Formaldehyd und Selenwasserstoff unter Bildung der Verbindung $C_{17}H_{20}N_2Se$ (S. 545) (LEVI, *R. A. L.* [6] **9**, 793, 796). Bei der Kondensation mit Acetaldehyd und nachfolgenden Hydrierung in Gegenwart von Nickel bei ca. 200° erhält man geringe Mengen Äthylbenzylamin (MAILHE, *Bl.* [4] **25** [1919], 323). Zur Umsetzung von Acetophenon zu Acetophenon-benzylimid (vgl. H 1016) durch Erhitzen der Komponenten vgl. a. REDDELIEN, *B.* **53**, 335, 338. Erhitzt man Benzylamin mit Acetophenon in Gegenwart von etwas Zinkchlorid-Ammoniak, Zinkchlorid-Benzylamin oder verd. Bromwasserstoffsäure auf 180°, so erhält man 2.4.6-Triphenyl-pyridin (Syst. Nr. 3094), während mit Benzophenon unter analogen Reaktionsbedingungen Benzophenon-benzylimid entsteht (RE.). Beim Leiten der Dämpfe von ameisensaurem Benzylamin über Silicagel bei 430—450° bildet sich Benzylcyanid (I. G. Farbenind., D.R.P. 482943; *C.* **1929** II, 3186; *Frdl.* **16**, 699). Benzylamin gibt bei 2-stdg. Erhitzen mit Semioxamazid auf 175—180° N.N'-Dibenzyl-oxamid (S. 561), Hydrazin und Ammoniak (WILSON, PICKERING, *Soc.* **125**, 1154). Beim Erhitzen mit Acetophenon-semioxamazon auf 155—160° entstehen N.N'-Dibenzyloxamid und Methylphenylketazin neben Hydrazin und Ammoniak; analog verläuft die Reaktion mit Dibenzylketon-semioxamazon (WI., PI.). Benzylamin gibt mit Phenacetiminoäthyläther-hydrochlorid (E II **9**, 302) N.N'-Dibenzyl-phenacetamidin (S. 561) (NEBER, UBER, *A.* **467**, 57, 70). Bei der Umsetzung von 3 Mol Benzylamin mit 1 Mol höherschmelzendem α.α'-Dibrom-adipinsäure-diäthylester (E II **2**, 578), zuletzt unter Erwärmen, entsteht 1-Benzyl-pyrrolidin-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester (Syst. Nr. 3274) (v. BRAUN, SEEMANN, *B.* **56**, 1843).

Benzylamin gibt mit Methoxymethylurethan bei 200° N.N'-Dibenzyl-harnstoff (HOLTER, BRETSCHNEIDER, *M.* **53/54**, 982). Diese Verbindung bildet sich auch beim Erhitzen von Benzylamin mit 0,5 Mol Harnstoff auf 160—170°; bei Anwendung von 1 Mol Harnstoff entsteht daneben noch Benzylharnstoff, der beim Kochen von Benzylamin mit Harnstoff in Wasser als einziges Reaktionsprodukt erhalten wird (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **45**, 1819; vgl. DAVIS, *Pr. nation. Acad. USA.* **11** [1925], 69). N.N'-Dibenzyl-harnstoff entsteht auch beim Kochen von Benzylamin mit Semicarbazid-hydrochlorid (MAZUREWITSCH, *Bl.* [4] **35**, 1185; Ж. **56**, 59; *Roczniki Chem.* **4**, 295; *C.* **1925** II, 540). Beim Kochen mit Thiosemicarbazid bildet sich N.N'-Dibenzylthioharnstoff; in einem Fall wurde als Nebenprodukt eine bei 161—163° schmelzende Verbindung erhalten (MAZ., *Bl.* [4] **41**, 660; Ж. **59**, 64; vgl. a. MAZ., *Bl.* [4] **37**, 723). Benzylamin liefert mit Aceton-semicarbazon bei 180° Aceton-[4-benzyl-semicarbazon] (S. 564) und geringe Mengen N.N'-Dibenzyl-harnstoff (WILSON, HOPPER, CRAWFORD, *Soc.* **121**, 867), mit Aceton-thiosemicarbazon in siedendem Toluol Aceton-[4-benzyl-thiosemicarbazon] (S. 565) (BAIRD, BURNS, WILSON, *Soc.* **1927**, 2530). Beim Erwärmen mit 1-Nitro-biuret in Wasser entsteht 1-Benzyl-biuret (S. 563) (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **51**, 1804). Die Umsetzung mit 1 Mol Thiophosgen in Wasser führt zu Benzylsenföl (S. 567), während beim Kochen von 2 Mol Benzylamin mit 1 Mol Thiophosgen in Wasser N.N'-Dibenzyl-thioharnstoff entsteht (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1705). Bei der Einw. von Rhodan in Äther bilden sich N-Rhodan-benzylamin (Syst. Nr. 1934) und Benzylamin-rhodanid (JONES, FLECK, *Am. Soc.* **50**, 2026). Reagiert mit Methylpikryl-nitramin (S. 424) in Alkohol unter Bildung von Pikrylbenzylamin (JAMES, JONES, LEWIS, *Soc.* **117**, 1275). Gibt bei der Einw. von 2-Methyl-4.6-diphenyl-pyryliumjodid in heißem Benzol 1-Benzyl-2-methyl-4.6-diphenyl-pyridiniumjodid (Syst. Nr. 3090) (SCHNEIDER, *A.* **438**, 117, 131). Beim Kochen mit „2.3-Dithiosulfinden" $C_6H_4{<}^{CS}_{S}{>}S$ in Alkohol bildet sich

2-Benzyl-α.β-benzisothiazolthion $C_6H_4<^{CS}_{S}>N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (Syst. Nr. 4277) (McClelland, Warren, Jackson, *Soc.* **1929**, 1585). Benzylamin reagiert mit d-Glucose in Alkohol, in Alkohol + wenig Essigsäure oder in Wasser bei Gegenwart von Spuren Essigsäure unter Bildung von Benzylamin-[d-glucopyranosid] (Syst. Nr. 4753 E) (Cameron, *Am. Soc.* **49**, 1760, 1761, 1764; vgl. a. Cam., *Am. Soc.* **48**, 2743).

Pharmakologisches Verhalten; Verwendung; Analytisches.

Pharmakologisches Verhalten von Benzylamin: E. Pfankuch in J. Houben, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 828. Giftwirkung auf Insekten: Tattersfield, Gimingham, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 369 T; *C.* **1927** II, 1884. Bakterizide Wirkung: Cooper, Forstner, *Biochem. J.* 18, 944; Schöbl, *Philippine J. Sci.* **25**, 132; *C.* **1925** I, 2699.

Amidierung von Baumwolle durch Benzylamin: Karrer, Wehrli, *Helv.* **9**, 595; *Z. ang. Ch.* **39**, 1512. Verwendung beim Vulkanisieren von Kautschuk: Cadwell, A. P. 1463794; *C.* **1924** I, 449.

Mikrochemischer Nachweis durch Kondensation mit Naphthochinon-(1.4) in Benzol oder Eisessig: Behrens-Kley, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 127. Farb- und Fällungsreaktionen mit Metallsalzen: E. J. Fischer, *Wiss. Veröff. Siemens* **4** [1925], 2. Heft, S. 177; *C.* **1926** II, 470. Gibt mit Ninhydrin eine blaue Färbung (Riffart, *Bio. Z.* **131**, 92). Identifizierung mit 4-Brom-benzolsulfochlorid als 4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-benzylamid (F: 117°): Marvel, Smith, *Am. Soc.* **45**, 2697; mit α-Naphthylisocyanat als N-Benzyl-N'-α-naphthyl-harnstoff (F: 202—203°): French, Wirtel, *Am. Soc.* **48**, 1738.

Salze und additionelle Verbindungen.

$(C_7H_7 \cdot NH_3)ICl_4$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Benzylamin in konz. Salzsäure bei Gegenwart von 1 Mol Jod (Chattaway, Garton, *Soc.* **125**, 184, 188). Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 97° (Zers.). Leicht löslich in Eisessig. Beständig an trockener Luft. — $(NH_4)_2[Cu(C_7H_9N)_2(H_2O)_2](SO_4)_2$. *B.* Aus Benzylamin und dem Salz $CuSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6\,H_2O$ in absol. Äther (Spacu, Ripan, *Bulet. Cluj* 1, 482; *C.* **1923** I, 675). Blaues Pulver. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform; löslich in Säuren. Wird durch heißes Wasser hydrolysiert. Ist an der Luft beständig. — $(NH_4)_2[Cu(C_7H_9N)_2](SO_4)_2$. *B.* Aus Benzylamin und dem Salz $CuSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6\,H_2O$ in Alkohol (Sp., R., *Bulet. Cluj* 1, 483). Krystallpulver. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln; löslich in verd. Säuren. Ist an der Luft beständig. Wird durch heißes Wasser hydrolysiert. — $K_2[Cu(C_7H_9N)_2](SO_4)_2$. Blaues Krystallpulver. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln (Sp., R., *Bulet. Cluj* **1**, 485). Löslich in verd. Säuren unter Zersetzung. Ist an der Luft beständig. Wird durch heißes Wasser hydrolysiert. — $[Mg(C_7H_9N)(H_2O)_5]SO_4$. Krystallpulver. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln, löslich in Wasser unter Bildung von Magnesiumhydroxyd (Sp., R., *Bulet. Cluj* 1, 280; *C.* **1922** III, 1046). — $K_2[Zn(C_7H_9N)_2](SO_4)_2$. Krystallpulver. Unlöslich in kaltem Wasser; löslich in Säuren unter Zersetzung (Sp., R., *Bulet. Cluj* 1, 493; *C.* **1923** I. 675). Ist an der Luft beständig. Wird durch heißes Wasser hydrolysiert. — $[Cu(C_7H_9N)_6][CdCl_4]$. *B.* Aus dem Salz $[Cu(H_2O)_4][CdCl_4]$ und überschüssigem Benzylamin in absol. Alkohol + Petroläther (Sp., *Bulet. Cluj* **3**, 13; *C.* **1927** I, 711). Blaue Nadeln. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Färbt sich an der Luft grün. Wird durch heißes Wasser hydrolysiert. — $[Cu(C_7H_9N)_4(H_2O)_2][CdCl_4]$. *B.* Aus 3 g $[Cu(H_2O)_4][CdCl_4]$ und 4 cm^3 Benzylamin in kaltem absolutem Alkohol (Sp., *Bulet. Cluj* **3**, 12). Blaue Krystalle (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol, löst sich in Wasser unter Hydrolyse. Färbt sich an der Luft grün. — $4\,C_7H_9N + 4\,HCl + CuCl_2 + CdCl_2$. *B.* Beim Eintragen des vorangehenden Salzes in alkoh. Salzsäure (Sp., *Bulet. Cluj* **3**, 14). Gelbe Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. Ist an der Luft beständig. — $[C_7H_7 \cdot NH_3]SbCl_6$. Prismen (aus wäßrig-alkoholischer Salzsäure). Leicht löslich in Alkohol; löslich in Salzsäure (Gutbier, Haussmann, *Z. anorg. Ch.* **128**, 166). Wird durch Wasser zersetzt. — $[C_7H_7 \cdot NH_3](SbO)C_4H_4O_6 + 0{,}5\,H_2O$. *B.* Aus Benzylaminsulfat und Bariumantimonyltartrat in Wasser bei 50—80° (Christiansen, Norton, *Am. Soc.* **47**, 878). Krystalle. Pharmakologische Wirkung auf Ratten: Ch., N. — $(NH_4)_2[Mn(C_7H_9N)_2(H_2O)_2](SO_4)_2$. Krystallpulver (Sp., R., *Bulet. Cluj* **1**, 494; *C.* **1923** I, 675). Ist an der Luft beständig. Wird durch heißes Wasser hydrolysiert.

Benzylamin-eisencyanide: $4\,C_7H_9N + H_4Fe(CN)_6$. Tafeln (aus Alkohol). Löslich in Wasser (Cumming, *Soc.* **125**, 1106). — $2\,C_7H_9N + H_4Fe(CN)_6 + 2\,H_2O$. Grünlichgelbe Rhomben. Schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in absol. Alkohol (Cu., *Soc.* **121**, 1294). Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Blaufärbung und Abspaltung von Blausäure. — $3\,C_7H_9N + H_3Fe(CN)_6 + 1{,}5\,C_2H_5 \cdot OH$. Tafeln. Löslich in Wasser (Cu., *Soc.* **125**, 2542).

Benzylamin-kobalt-komplexsalze: $[(C_7H_7 \cdot NH_2)_3Co(OH)_3Co(H_2N \cdot C_7H_7)_3]Cl_3$. *B.* Bei ca. 150-stdg. Durchleiten von Luft durch eine Lösung von Benzylamin und Kobalt(II)-chlorid in Alkohol (Percival, Wardlaw, *Soc.* **1929**, 1321). Purpurrote Krystalle. Unlöslich in Wasser

und Alkohol. Gibt beim Erwärmen mit Wasser auf 70° Benzaldehyd, Benzylamin und Kobalthydroxyd. — $(NH_4)_2[Co(C_7H_9N)_2(H_2O)_2](SO_4)_2$. Rotes Krystallpulver (SPACU, RIPAN, *Bulet. Cluj* 1, 488; *C.* **1923** I, 675). — $K_2[Co(C_7H_9N)_2(C_2O_4)_2] + 2H_2O$. *B.* Aus Benzylamin und Kaliumkobaltoxalat $K_2Co(C_2O_4)_2 + 6H_2O$ (SPACU, VOICU, *Bulet. Cluj* 4, 154; *C.* **1929** I, 3080). Rosa. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Wird durch Mineralsäuren zersetzt. — $Cu[Co(C_7H_9N)_3(H_2O)_3]_2(SO_4)_3$. Graugrünes Krystallpulver (SP., R., *Bulet. Cluj* 1, 542; *C.* **1923** III, 602). Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther. Ist an der Luft beständig. Wird durch warmes Wasser hydrolysiert. — $Mg[Co(C_7H_9N)_5(H_2O)][Co(H_2O)_6](SO_4)_3$. Violettes Krystallpulver (SP., R., *Bulet. Cluj* 1, 542). Unlöslich in kaltem Wasser. Ist an der Luft beständig. Wird durch warmes Wasser gespalten. — Chloro-benzylamino-diäthylendiamin-kobalt(III)-salze: $[Co(C_7H_9N)en_2Cl]X_2$ (GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 58: KOBALT, Teil B [Berlin 1930], S. 165). — $[Co(C_7H_9N)en_2Cl]Cl_2$. Rosa Blättchen (aus 60%igem Alkohol) (MEISENHEIMER, *A.* **438**, 251). — $[Co(C_7H_9N)en_2Cl]Cl_2 + H_2O$. *B.* Aus Benzylamin und trans-$[Co\,en_2Cl_2]Cl$ in Wasser (MEI., *A.* **438**, 250). Violettrosa Nadeln. Leicht löslich in verd. Alkohol und in konz. Salzsäure, ziemlich leicht in Wasser unter Zersetzung. — $[Co(C_7H_9N)en_2Cl]Br_2 + 0{,}5H_2O$. Violette Krystalle (aus verd. Bromwasserstoffsäure). Löslich in Wasser (MEI., *A.* **438**, 252). — $[Co(C_7H_9N)en_2Cl]I_2$. Braunrote Tafeln. In warmem Wasser ziemlich schwer, in Gegenwart von Jodionen sehr schwer löslich (MEI., *A.* **38**, 252). — $[Co(C_7H_9N)en_2Cl]_2Cl_2(S_2O_6)$. Rote Nadeln. Schwer löslich in Wasser (MEI., *A.* **438**, 252). — $[Co(C_7H_9N)en_2Cl](NO_3)_2$. Rosa Blättchen. Ziemlich schwer löslich in Wasser (MEI., *A.* **438**, 252). — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat $[Co(C_7H_9N)en_2Cl](C_{10}H_{14}O_4BrS)_2$. trans-Form. Rosa Nadeln mit $0{,}25H_2O$ (aus 65%igem Alkohol) (MEI., *A.* **438**, 253). Optische Drehung: MEI. — l-cis-Form. Hellrosa Nadeln mit $1H_2O$ (MEI., *A.* **438**, 253). Optische Drehung: MEI. — d-cis-Form. Tiefrote körnige Krystalle (MEI., *A.* **438**, 253). Optische Drehung: MEI.

$C_7H_9N + Ni(CN)_2$. Dampfdruck zwischen 20° und 80°: HERTEL, *Z. anorg. Ch.* **178**, 206. — $C_7H_9N + Ni(CN)_2 + H_2O$ (H.). — $C_7H_9N + Ni(CN)_2 + (CH_3)_3N$. Violett (H.). — $K_2[Ni(C_7H_9N)_2(H_2O)_2](SO_4)_2$. Gelbgrünes Pulver. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln (SPACU, RIPAN, *Bulet. Cluj* 1, 490; *C.* **1923** I, 675). Ist an der Luft beständig. — $K_2[Ni(C_7H_9N)_2(C_2O_4)_2] + 2H_2O$. *B.* Aus Benzylamin und Kaliumnickeloxalat $K_2Ni(C_2O_4)_2 + 6H_2O$ (SPACU, VOICU, *Bulet. Cluj* 4, 154; *C.* **1929** I, 3080). Blau. Löslich in Wasser. An der Luft beständig. — $[Pt(C_7H_9N)_4]Cl_2$. *B.* Aus Benzylamin und folgenden Platinchlorid-Doppelsalzen: $2(C_2H_5)_2S + PtCl_2$ (F: 77°; E I 1, 344), $[2(C_2H_5)_2S + PtCl_2] + [2(C_2H_5)_2S + PtCl_4]$ (E II 1, 344), $2(C_2H_5)_2S + PtCl_4$ (E II 1, 345) (RÂY, GUHA, BOSE-RÂY, *J. indian chem. Soc.* **3**, 359—365; *C.* **1927** I, 1943) oder $2(C_6H_5\cdot CH_2)_2S + PtCl_2$ (E II **6**, 429) (RÂY, BOSE-RÂY, RÂY-CHAUDHURY, *J. indian chem. Soc.* **5**, 144; *C.* **1928** II, 2543). Nadeln (aus Chloroform). F: 196° (RÂY, GUHA, BOSE-RÂY; vgl. a. RÂY, BOSE-RÂY, ADHIKARI, *J. indian chem. Soc.* 4, 472; *C.* **1928** I, 669). — $2C_7H_9N + H_2PtCl_6$ (H 1019; E I 447). Gelbe Blättchen (aus Alkohol + etwas Chlorwasserstoff). Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 208—210° (MAZUREWITSCH, *Bl.* [4] **37**, 1164; Ж. **57**, 246).

Salz der Äthylschwefelsäure $C_7H_9N + C_2H_6O_4S$. Krystalle. F: 64,5—65° (POPELIER, *Bl. Soc. chim. Belg.* **35**, 272; *C.* **1927** I, 268). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther. — Benzylaminpikrat $C_7H_9N + C_6H_3O_7N_3$ (H 1018). Nadeln (aus Alkohol), Krystalle (aus Essigester + Ligroin). F: 198° (Zers.) (INGOLD, SHOPPEE, *Soc.* **1929**, 1202), 198—202° (korr.) (PYMAN, *Soc.* **123**, 3373), 200—201° (JONES, FLECK, *Am. Soc.* **50**, 2027). — 3-Methyl-pikrat $C_7H_9N + C_7H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 185° (DATTA, MISRA, BARDHAN, *Am. Soc.* **45**, 2432). Explodiert bei 406°. — Salz des Hydrochinons $2C_7H_9N + C_6H_6O_2$. *B.* Aus 1 Mol Hydrochinon und 1,5 Mol Benzylamin in Benzol (HARGER, *Am. Soc.* **46**, 2539). Nadeln (aus Äther). F: 71°. — Oxalate: $2C_7H_9N + C_2H_2O_4$ (H 1018). Nadeln (aus Alkohol). F: 200—202° (Zers.) (MAZUREWITSCH, *Bl.* [4] **37**, 1164; Ж. **57**, 246). — Saures Oxalat (H 1018). F: 176° (STRAIN, *Am. Soc.* **49**, 1562). — Rhodanid $C_7H_9N + HSCN$. *B.* s. S. 542. Krystalle (aus Essigester + Ligroin). F: 100—101° (JONES, FLECK, *Am. Soc.* **50**, 2026). — Saures d-Tartrat (vgl. H 1018; E I 447). Wasserhaltige Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich beim Trocknen bei höherer Temperatur (COOPS, VERKADE, *R.* **44**, 998). — Saures Racemat $C_7H_9N + C_4H_6O_6$ (H 1018). Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 181—182° (C., V., *R.* **44**, 997). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1229,8 kcal/Mol. Sehr schwer löslich in 96%igem Alkohol. Färbt sich am Licht gelb. — Saures Mesotartrat $C_7H_9N + C_4H_6O_6$. Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 160° (C., V., *R.* **44**, 998). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1231,4 kcal/Mol. — Salicylat $C_7H_9N + C_7H_6O_3$. Kryoskopisches Verhalten in Phenol: WALDEN, *Ph. Ch.* **94**, 338. — Salz der Carminsäure (E II **10**, 776) $3C_7H_9N + C_{22}H_{20}O_{13}$. Braune Nadeln (aus Alkohol) (LIEBERMANN, HÖRING, WIEDERMANN, *B.* **33** [1900], 150). — Benzolsulfonat $C_7H_9N + C_6H_6O_3S$. Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 186° (NEBER, UBER, *A.* **467**, 60, 68). — p-Toluolsulfonat $C_7H_9N + C_7H_8O_3S$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 180° (NEBER, v. FRIEDOLSHEIM, *A.* **449**, 123; N., UBER, *A.* **467**, 61).

Umwandlungsprodukte unbekannter Konstitution aus Benzylamin.

Verbindung $C_{17}H_{20}N_2S$. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wäßrig-alkoholische Lösung von Benzylamin und Formaldehyd (LEVI, *R. A. L.* [6] **9**, 793). — Krystalle (aus Alkohol). F: 93°. Löslich in organischen Lösungsmitteln. Zersetzt sich beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Bildung von Benzylamin-hydrochlorid, Formaldehyd und Trithioformaldehyd. — $C_{17}H_{20}N_2S + 2\,HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 144°.

Dinitrosoderivat $C_{17}H_{18}O_2N_4S$. *B.* Aus der Verbindung $C_{17}H_{20}N_2S$ und salpetriger Säure (LEVI, *R. A. L.* [6] **9**, 793). — Blaßgelbe Krystalle (aus Äther). F: 75,5°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther.

Verbindung $C_{17}H_{20}N_2Se$. *B.* Analog der Verbindung $C_{17}H_{20}N_2S$ (s. o.) (LEVI, *R. A. L.* [6] **9**, 796). — F: 123°. Schwer löslich in Alkohol, löslich in Äther. [MATERNE]

Funktionelle Derivate des Benzylamins.

Kupplungsprodukte aus Benzylamin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-Verbindungen.

Methylbenzylamin $C_8H_{11}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$ (H 1019; E I 447). *B.* Durch Hydrierung von Benzylidenmethylamin in Gegenwart von Nickel bei etwas über 100° (v. BRAUN, ENGEL, *A.* **436**, 309). Aus N-Methyl-benzamid und aus N-Methyl-thiobenzamid bei der elektrolytischen Reduktion an Bleikathoden in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure bzw. wäßrig-alkoholischer Salzsäure bei 30—40° (KINDLER, *A.* **431**, 221; *Ar.* **1927**, 403, 410). Entsteht aus N-Methyl-thiobenzamid auch bei der Reduktion mit amalgamiertem Aluminium und wäßr. Alkohol (K., *A.* **431**, 221). Durch $^1/_2$-stdg. Kochen von Methyl-[4-nitroso-phenyl]-benzylamin (H 1025) mit 5%iger Natronlauge (MEISENHEIMER, *A.* **438**, 258; vgl. BOEDDINGHAUS, *A.* **263** [1891], 312). Durch Erhitzen von p-Toluolsulfonsäure-methylbenzylamid (S. 571) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 165—170° (HOLMES, INGOLD, *Soc.* **127**, 1813), auf 180° (CAROTHERS, BICKFORD, HURWITZ, *Am. Soc.* **49**, 2913). — Darstellung durch Erwärmen von Benzylchlorid mit Methylamin in wäßr. Alkohol auf 60°: H., I.

Ist mit Glycerin in jedem Verhältnis mischbar (PARVATIKER, MCEWEN, *Soc.* **125**, 1490). Verteilung zwischen Wasser und Xylol und zwischen Wasser und Äther bei 25°: SMITH, *J. phys. Chem.* **25**, 224, 625. Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b in Wasser bei 25°: $3{,}80\times 10^{-5}$ (potentiometrisch bestimmt) (CAROTHERS, BICKFORD, HURWITZ, *Am. Soc.* **49**, 2908; vgl. a. BOURGEAUD, DONDELINGER, *C. r.* **179**, 1160; *Bl.* [4] **37**, 284; COURTOT, D., *A. ch.* [10] **4**, 314). — Methylbenzylamin liefert bei der Einw. von 95%iger Salpetersäure bei —10° vorwiegend Methyl-[3-nitro-benzyl]-amin, neben Methyl-[4-nitro-benzyl]-amin; bei 100° steigt anscheinend die Ausbeute an der m-Verbindung (HOLMES, INGOLD, *Soc.* **127**, 1813; vgl. a. GOSS, I., WILSON, *Soc.* **1926**, 2461). Gibt beim Erwärmen mit formaldehydsulfoxylsaurem Natrium in Wasser auf ca. 70°, Ansäuern mit 10%iger Essigsäure und folgenden Einleiten von Schwefelwasserstoff $\alpha.\alpha'$-Bis-methylbenzylamino-dimethyldisulfid (S. 556) (BINZ, RÄTH, WALTER, *B.* **57**, 1403). — Hydrochlorid $C_8H_{11}N + HCl$ (H 1019). F: 195° (H., I.).

Dimethylbenzylamin $C_9H_{13}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$ (H 1019; E I 448). *B.* Aus N.N-Dimethyl-thiobenzamid bei der elektrolytischen Reduktion an einer Bleikathode in schwefelsaurer Lösung bei 30—40° (KINDLER, *A.* **431**, 220; *Ar.* **1927**, 410) und bei der Reduktion mit amalgamiertem Aluminium und verd. Alkohol (K., *A.* **431**, 222). Entsteht in 60—70%iger Ausbeute beim Kochen von Hexamethylentetramin-chlorbenzylat (Syst. Nr. 4013) mit Ameisensäure (SOMMELET, GUIOTH, *C. r.* **174**, 688). — Kp: 185—186° (K., *A.* **431**, 222). — Gibt bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,5) bei 0° ca. 60% Dimethyl-[3-nitro-benzyl]-amin und geringere Mengen Dimethyl-[4-nitro-benzyl]-amin (GOSS, INGOLD, WILSON, *Soc.* **1926**, 2458). Liefert bei 4-stdg. Erhitzen mit Schwefel im Rohr auf ca. 180° N.N-Dimethyl-thiobenzamid (K., *A.* **431**, 223). — $C_9H_{13}N + HAuCl_4$. F: 148° (K., *A.* **431**, 222). — Pikrat $C_9H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 96° (v. BRAUN, KÜHN, GOLL, *B.* **59**, 2335).

Trimethyl-benzyl-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ (H 1020; E I 448). *B.* Das Pikrat entsteht beim Erwärmen von Dimethylbenzylamin mit 2.4.6-Trinitroanisol in Benzol (GOSS, HANHART, INGOLD, *Soc.* **1927**, 259). — Das Fluorid zerfällt beim Erhitzen unter vermindertem Druck in Benzylfluorid und Trimethylamin, in etwas geringerem Umfang in Methylfluorid und Dimethylbenzylamin (INGOLD, INGOLD, *Soc.* **1928**, 2249, 2256). Das Nitrat wird durch Salpetersäure (D: 1,42) bei Raumtemperatur nicht verändert (ING, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1667 Anm.); beim Behandeln des Nitrats (ING, R., *Soc.* **1926**, 1667) oder des Pikrats (G., H., INGOLD, *Soc.* **1927**, 260) mit Salpetersäure (D: 1,5) bei —5° bis 0° entstehen vorwiegend die entsprechenden Trimethyl-[3-nitro-benzyl]-ammoniumsalze und geringere Mengen der entsprechenden Trimethyl-[4-nitro-benzyl]-ammoniumsalze. Beim Kochen des Bromids

mit 1,5 Tln. Benzylamin bilden sich Dibenzylamin und Trimethylamin (v. BRAUN, KÜHN, GOLL, *B.* **59**, 2335). — Pharmakologische Wirkung: HUNT, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **28**, 368; *C.* **1927** I, 484.

Fluorid. Vgl. darüber INGOLD, INGOLD, *Soc.* **1928**, 2256. — Bromid $C_{10}H_{16}N\cdot Br$ (H 1020). Tafeln (aus Alkohol + Ligroin). F: 230° (v. BRAUN, FUSSGÄNGER, KÜHN, *A.* **445**, 208), 235° (BAKER, INGOLD, *Soc.* **1929**, 439). — Nitrat $C_{10}H_{16}N\cdot NO_3$. Krystalle. F: 151—160° (ING, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1666). Ziemlich leicht löslich. — Pikrat $C_{10}H_{16}N\cdot C_6H_2O_7N_3$ (H 1020). Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 169—170° (INGOLD, INGOLD), 173—174° (STEVENS, Mitarb., *Soc.* **1928**, 3196).

Tetramethyl-benzyl-ammonium $C_{11}H_{19}N = [C_6H_5\cdot CH_2]^{(-)}[N(CH_3)_4]^{(+)}$ s. E I **16**, 589 (vgl. dazu auch HANTZSCH, *B.* **54**, 2615; WITTIG, WETTERLING, *A.* **557** [1947], 196; WI., HEINTZELER, WE., *A.* **557**, 201).

Äthylbenzylamin $C_9H_{13}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_2H_5$ (H 1020; E I 448). *B.* Beim Behandeln von Benzyliden-äthylamin mit Natrium in Äther unter Kühlung und Zersetzen der entstandenen Dinatriumverbindung mit Alkohol (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 284, 293). Durch Erhitzen von p-Toluolsulfonsäure-äthylbenzylamid (S. 571) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 180° (CAROTHERS, BICKFORD, HURWITZ, *Am. Soc.* **49**, 2913). Eine weitere Bildung s. u. im Artikel Diäthylbenzylamin. — $Kp_{720,9}$: 197,2° (PARVATIKER, MCEWEN, *Soc.* **125**, 1491); Kp_{15}: 82—83° (SCH., B.). $n_D^{20,0}$: 1,5058 (P., MCE.). Zustandsdiagramm des binären Systems mit Glycerin (obere kritische Lösungstemperatur: 281°, untere kritische Lösungstemperatur: 50,0°): P., MCE. Verteilung zwischen Wasser und Xylol und zwischen Wasser und Äther bei 25°: SMITH, *J. phys. Chem.* **25**, 224, 625. Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b in Wasser bei 25°: $4,75\times 10^{-5}$ (potentiometrisch bestimmt) (C., B., H., *Am. Soc.* **49**, 2908, 2910; vgl. a. BOURGEAUD, DONDELINGER, *C. r.* **179**, 1160; *Bl.* [4] **37**, 284; COURTOT, D., *A. ch.* [10] **4**, 314). — Saures Phthalat. Verteilung zwischen Glycerin und Aceton bei 25°: SM., *J. phys. Chem.* **25**, 729.

Methyl-äthyl-benzylamin $C_{10}H_{15}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_2H_5$ (E I 448). *B.* Aus Methyläthylamin und Benzylchlorid in siedendem Alkohol, neben Methyläthyldibenzylammoniumchlorid (MEISENHEIMER, *A.* **428**, 279). — Kp_{10}: 85—87°. Ist mit Alkohol mischbar, schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_{10}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 113°.

Methyl-äthyl-benzylamin-oxyd $C_{10}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)(C_2H_5){:}O$.

a) Inaktive Form. *B.* Durch Schütteln von Methyläthylbenzylamin mit 6%igem Wasserstoffperoxyd bei Raumtemperatur (MEISENHEIMER, *A.* **428**, 281). — Läßt sich durch α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure in die optisch-aktiven Komponenten spalten. — Pikrat $C_{10}H_{15}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 106—107°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwerer in Wasser.

b) Rechtsdrehende Form. *B.* Die α-Brom-[d-campher]-π-sulfonate der aktiven Formen entstehen beim Behandeln des Hydrochlorids der inaktiven Form mit α-brom-[d-campher]-π-sulfonsaurem Silber; beim Umkrystallisieren aus Essigester erhält man zunächst das Salz der linksdrehenden Form, in den späteren Fraktionen das Salz der rechtsdrehenden Form (MEISENHEIMER, *A.* **428**, 283). — Zur Drehung der freien Base vgl. M., *A.* **428**, 285. — Pikrat. F: 100—101°. Ist in alkoholischer und alkalischer Lösung schwach rechtsdrehend. — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat $C_{10}H_{15}ON + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Prismen (aus Essigester). F: 141—143°. $[\alpha]_D$: +58,4° (Wasser; c = 2,4). 1 g löst sich in 30 cm³ siedendem Essigester.

c) Linksdrehende Form. *B.* s. im vorangehenden Abschnitt. — Zur Drehung der freien Base vgl. MEISENHEIMER, *A.* **428**, 285. — Pikrat. F: 100—101° (M., *A.* **428**, 283). Ist in alkoholischer und alkalischer Lösung schwach linksdrehend. — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat $C_{10}H_{15}ON + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Nadeln (aus Essigester). F: 149—151°. $[\alpha]_D$: +56,2° (Wasser; c = 2,4). 1 g löst sich in ca. 40 cm³ siedendem Essigester; sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Äthylnitrat und in Wasser.

Diäthylbenzylamin $C_{11}H_{17}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$ (H 1021; E I 448). *B.* Neben Äthylbenzylamin bei der Hydrierung eines Gemisches aus Benzaldehyd, Acetaldehyd und Äthylamin in Gegenwart von kolloidem Platin in wäßrig-alkoholischer Essigsäure bei 20° und 3 Atm. Druck (SKITA, KEIL, *B.* **61**, 1690). Bei der Hydrierung eines Gemisches aus Acetaldehyd und Äthylbenzylamin in Gegenwart von kolloidem Platin in neutraler wäßriger Lösung (SK., K.). — Elektrische Leitfähigkeit von Diäthylbenzylamin bei Gegenwart von 2-Brom-benzoesäure, 2- und 3-Nitro-benzoesäure und Anilin-hydrobromid in Anilin bei 25°: GOLDSCHMIDT, JOHNSEN, OVERWIEN, *Ph. Ch.* **110**, 257. — Zur Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure nach NOELTING, KREGCZY (*Bl.* [4] **19**, 335; E I 448) vgl. FLÜRSCHEIM, HOLMES, *Soc.* **1926**, 1569; GOSS, INGOLD, WILSON, *Soc.* **1926**, 2459; BAKER, INGOLD, *Soc.* **1930**, 435, 439. — Chloroplatinat $2C_{11}H_{17}N + H_2PtCl_6$ (H 1021). Schwach braungelbe Tafeln (aus Methanol). F: 203° (ROBINSON, ROBINSON, *Soc.* **123**, 540). Sehr schwer löslich in Aceton und Alkohol, etwas leichter in Methanol und Wasser. — Pikrat. Gelbe Prismen. F: 120° (FLÜRSCHEIM, HOLMES, *Soc.* **1926**, 1568). — Pikrolonat. F: 243—244° (WINKELER, zit. bei SKITA, KEIL, *B.* **61**, 1690).

Triäthyl-benzyl-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{23}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_3 \cdot OH$ (H 1021). *B.* Das Bromid entsteht bei wochenlangem Erhitzen von Diäthylbenzylamin mit Äthylbromid in Benzol im Rohr auf 100° (HAGER, MARVEL, *Am. Soc.* 48, 2697). — Die bei der Elektrolyse des Jodids in flüssigem Ammoniak an der Kathode entstehende Lösung wird durch 2.6-Dimethyl-pyron gelb gefärbt (SCHLUBACH, MIEDEL, *B.* 56, 1895). Bei der Nitrierung des Pikrats erhält man ca. 80% der berechneten Menge Triäthyl-[3-nitro-benzyl]-ammoniumpikrat neben wenig Triäthyl-[4-nitro-benzyl]-ammoniumpikrat und anderen Produkten (GOSS, INGOLD, WILSON, *Soc.* 1926, 2450). Das Bromid gibt beim Behandeln mit Lithiumbutyl in Ligroin bei ca. 70° Diäthylbenzylamin (HA., M., *Am. Soc.* 48, 2695). — Pharmakologische Wirkung: HUNT, *J. Pharmacol. exp. Therap.* 28, 368; *C.* 1927 I, 484. — Bromid $C_{13}H_{22}N \cdot Br$. Krystalle (aus Essigester). F: 195° (Zers.) (H., M.). — Jodid $C_{13}H_{22}N \cdot I$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Schmilzt nach STEINKOPF, BESSARITSCH (*J. pr.* [2] 109, 243) bei 168,5°, nach HAGER, MARVEL (*Am. Soc.* 48, 2697) bei 128—135°. — Verbindung des Jodids mit Jodoform $C_{13}H_{22}N \cdot I + CHI_3$. Bräunlichgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 105° (ST., B.). — Pikrat $C_{13}H_{22}N \cdot C_6H_2O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 124° (G., I., W.).

Propylbenzylamin $C_{10}H_{15}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ (H 1021). *B.* Durch Erhitzen von p-Toluolsulfonsäure-propylbenzylamid mit konz. Salzsäure im Rohr auf 180° (CAROTHERS, BICKFORD, HURWITZ, *Am. Soc.* 49, 2913). — Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b in Wasser bei 25°: $4{,}18 \times 10^{-5}$ (potentiometrisch bestimmt).

Tributylbenzylammoniumhydroxyd $C_{19}H_{35}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N([CH_2]_3 \cdot CH_3)_3 \cdot OH$. — Chlorid $C_{19}H_{34}N \cdot Cl$. *B.* Aus Tributylamin und Benzylchlorid in siedendem Benzol (MARVEL, SCOTT, AMSTUTZ, *Am. Soc.* 51, 3640). Krystalle (aus Alkohol + Essigester). F: 185°.

Hexylbenzylamin $C_{13}H_{21}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Hydrierung von Benzylidenhexylamin bei Gegenwart von Nickel in 50%igem Alkohol + Essigester (RUPE, HODEL, *Helv.* 6, 879). — Öl. Kp_{12}: 128—130°. — Hydrochlorid $C_{13}H_{21}N + HCl$. Blättchen oder Nadeln (aus Wasser).

Methyl-[γ-chlor-allyl]-benzylamin $C_{11}H_{14}NCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH : CHCl$. *B.* Aus Methyl-[γ-chlor-allyl]-amin und Benzylbromid, zuletzt auf dem Wasserbad (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* 449, 261). — Unangenehm riechendes Öl. Kp_{14}: 120°. — Gibt bei der Einw. von Bromcyan Benzylbromid, Methyl-[γ-chlor-allyl]-cyanamid und andere Produkte.

Methyl-[β-brom-allyl]-benzylamin $C_{11}H_{14}NBr = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CBr : CH_2$. *B.* Aus Methylbenzylamin und β-Brom-allylbromid auf dem Wasserbad (v. BRAUN, Mitarb., *A.* 445, 207; 449, 258). — Unangenehm riechendes Öl. Kp_{15}: 126—130°. — Gibt mit Bromcyan Benzylbromid, Methyl-[β-brom-allyl]-cyanamid und andere Produkte. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 140°. Leicht löslich in Alkohol. — Pikrat. Krystalle (aus Alkohol). F: 124°.

Dimethyl-[β-brom-allyl]-benzyl-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{18}ONBr = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2 (CH_2 \cdot CBr{:}CH_2) \cdot OH$. — Jodid $C_{12}H_{17}NBr \cdot I$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung und Methyljodid (v. BRAUN, Mitarb., *A.* 445, 208; 449, 259). Gelblich. F: 141°.

Methyl-cyclopropylmethyl-benzylamin, [Methylbenzylamino-methyl]-cyclopropan $C_{12}H_{17}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot HC{<}\overset{CH_2}{\underset{CH_2}{|}}$. *B.* Aus Methylbenzylamin und Brommethyl-cyclopropan, zuletzt auf dem Wasserbad (v. BRAUN, FUSSGÄNGER, KÜHN, *A.* 445, 212). — Kp_{11}: 105—106°. — Liefert mit Bromcyan Benzylbromid und Methyl-cyclopropylmethyl-cyanamid. — Pikrat. F: 88°.

4-Benzylamino-penten-(2) $C_{12}H_{17}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH{:}CH \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Brom-penten-(2) und Benzylamin in Äther, zuletzt auf dem Dampfbad (I. G. Farbenind., D.R.P. 473215; *C.* 1929 I, 3037; *Frdl.* 16, 2919). — Flüssigkeit. Kp_8: ca. 110°.

4-Benzylamino-hexen-(2) $C_{13}H_{19}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH : CH \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-hexen-(2) und Benzylamin in Äther, zuletzt auf dem Dampfbad (I. G. Farbenind., D.R.P. 487787; *C.* 1930 I, 1050; *Frdl.* 16, 310). — Flüssigkeit. Kp_{14}: 120—125°.

Cyclohexylbenzylamin $C_{13}H_{19}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_{11}$ (H 1023; E I 449). *B.* Neben Benzylamin und Dibenzylamin bei der Hydrierung eines Gemisches aus Benzonitril und Cyclohexanol in Gegenwart von Nickel bei 110—130° und 20 Atm. Druck (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* 56, 1995). — Kp_{15}: 145—147°. — Hydrochlorid (H 1023). F: 284°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser.

[3-Methyl-cyclohexyl]-benzylamin $C_{14}H_{21}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Hydrierung eines Gemisches aus Benzonitril und 1-Methyl-cyclohexanol-(3) in Gegenwart von Nickel bei 110—130° und 20 Atm. Druck (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* 56, 1995). — Öl. Kp_{15}: 155°. — $C_{14}H_{21}N + HCl$. Prismen (aus Alkohol). F: 249°. — $C_{14}H_{21}N + HBr$. F: 250°.

Methyl-propargyl-benzylamin $C_{11}H_{13}N = C_6H_5\cdot CH_2N(CH_3)\cdot CH_2\cdot C\vdots CH$. *B.* Beim Kochen von Methyl-[β-brom-allyl]-benzylamin mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (v. BRAUN, FUSSGÄNGER, KÜHN, *A.* **445**, 208). — Eigenartig riechende Flüssigkeit. Kp_{11}: 101—103°. — Liefert beim Erwärmen mit Bromcyan Benzylbromid und Methyl-propargyl-cyanamid. Gibt eine orangefarbene Silberverbindung, die bei schnellem Erhitzen verpufft. — $C_{11}H_{13}N + HCl$. F: 155°.

Methyl-Δ²-cyclopentenyl-benzylamin, 3-Methylbenzylamino-cyclopenten-(1) $C_{13}H_{17}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot HC\langle{CH:CH \atop CH_2\cdot CH_2}\rangle$. *B.* Aus 3-Chlor-cyclopenten-(1) und Methylbenzylamin in siedendem Benzol (v. BRAUN, KÜHN, *B.* **60**, 2554). — Schwach riechende Flüssigkeit. Kp_{12}: 130°. — Gibt bei der Einw. von Bromcyan ein Gemisch aus Methylbenzylcyanamid und Methyl-Δ²-cyclopentenyl-cyanamid und andere Produkte. — Pikrat. Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 115°.

Phenylbenzylamin, Benzylanilin $C_{13}H_{13}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$ (H 1023; E I 449). *B.* Aus Benzylalkohol und Anilin bei Gegenwart von Aluminiumoxyd in siedendem Tetralin (ROSENMUND, JOITHE, *B.* **58**, 2058). Bei der Hydrierung von Benzylidenanilin (vgl. H 1023; E I 449) in Gegenwart von Nickel bei 170° (MAILHE, *C. r.* **172**, 281; *Bl.* [4] **29**, 107), in Gegenwart von Nickel in Essigester + 50%igem Alkohol bei Raumtemperatur (RUPE, HODEL, *Helv.* **6**, 874) oder in Gegenwart von kolloidem Palladium oder Platin in Isoamylacetat (PAAL, AMBERGER, D.R.P. 346949; *C.* **1922** II, 1150; *Frdl.* **14**, 1466). Beim Kochen von Benzylidenanilin mit Zinkstaub und wäßriger schwefliger Säure (Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D.R.P. 376013; *C.* **1924** I, 1102; *Frdl.* **14**, 398). Aus Benzaldoxim-N-phenyläther (S. 115) bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol (BAMBERGER, *B.* **57**, 2085).

Darstellung aus Anilin und Benzylchlorid (vgl. H 1023; E I 449) bei Raumtemperatur: COURTOT, PETITCOLAS, *Bl.* [4] **39**, 452; bei 100—140°: NOLAN, CLAPHAM, *J. Soc. chem. Ind.* **44**, 221 T; *C.* **1925** II, 394; in Gegenwart von Sodalösung bei 95—100°: GOMBERG, BUCHLER, *Am. Soc.* **42**, 2069; in Gegenwart von alkoh. Natronlauge bei 120—150°: RIVIER, SCHALCH, *Helv.* **6**, 608; in Gegenwart von wenig Jod: DESAI, *J. indian Inst. Sci.* **7**, 237; *C.* **1925** I, 1297.

Krystallisationsgeschwindigkeit unter hohem Druck: HASSELBLATT, *Z. anorg. Ch.* **119**, 347. F: 36,5—36,8° (korr.) (NOLAN, CLAPHAM, *J. Soc. chem. Ind.* **44**, 221 T; *C.* **1925** II, 394), 39° (COURTOT, PETITCOLAS, *Bl.* [4] **39**, 453, 461); schmilzt unter 1000 kg/cm² Druck bei 57,85° (H.). Kp_{775}: 320,8—321° (MCVICKER, MARSH, STEWART, *Soc.* **1926**, 18); Kp_{10}: 171,5° (C., P.). D_4^{65}: 1,0298; n_D^{65}: 1,5956 (C., P.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: C., P., *Bl.* [4] **39**, 462. Luminescenz des Dampfes bei Anregung durch Tesla-Entladungen: McV., M., ST. Fluorescenz bei Anregung durch Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* **42**, 2002. Schmelzdiagramme der binären Systeme mit Antimontrichlorid und Antimontribromid (s. u.).

Benzylanilin wird in alkoh. Lösung durch Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium-Kohle in Anilin und Toluol gespalten (E. MERCK, D.R.P. 432151; *C.* **1926** II, 1584; *Frdl.* **15**, 200). Beim Kochen mit Aluminiumpulver bilden sich Benzylidenanilin und geringe Mengen Toluol und Phenylisocyanid (POSTOWSKY, LUGOWKIN, *J. pr.* [2] **122**, 146; Ж. **61**, 1284). Liefert mit Brom in Chloroform N-Brom-benzylanilin (S. 571) (CARRARA, *G.* **58**, 315). Zur Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung vgl. FRANCIS, *Am. Soc.* **48**, 1633. Wird in Eisessig durch Salpetersäure (D: 1,5) in das Nitrat (s. u.) übergeführt; beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte erhält man [3-Nitro-benzyl]-anilin und wenig [4-Nitro-benzyl]-anilin (REILLY, MOORE, DRUMM, *Soc.* **1928**, 564; VAN DEN BERG, *R.* **55** [1936], 852). Gibt mit flüssigem Schwefelwasserstoff ein krystallines Produkt, das Schwefelwasserstoff entwickelt und in ein rotes, zersetzliches Öl übergeht (BORGESON, WILKINSON, *Am. Soc.* **51**, 1455). Geschwindigkeit der Reaktion mit Benzylchlorid in Alkohol bei 40° und in Methanol bei 45°: PEACOCK, *Soc.* **125**, 1979; **127**, 2179. Beim Leiten von Benzylanilin-Dampf und Methanol über Aluminiumoxyd bei 380—400° entstehen Toluol, Methylanilin und Dimethylanilin (MAILHE, *C. r.* **172**, 282; *Bl.* [4] **29**, 108). Benzylanilin reagiert mit Chloraceton bei 100° im Rohr unter Bildung von Benzylanilinoaceton, mit ω-Brom-acetophenon in Alkohol bei Raumtemperatur unter Bildung von 1-Benzyl-3-phenyl-indol (BAUER, BÜHLER, *Ar.* **1924**, 131, 132). Gibt mit Natriumrhodanid und Brom in Eisessig N-Benzyl-4-rhodan-anilin (KAUFMANN, RITTER, *Ar.* **1929**, 227). — Insektizide Wirkung: TATTERSFIELD, GIMINGHAM, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 369 T; *C.* **1927** II, 1884.

Hydrochlorid (H 1024). Blättchen (aus Wasser). F: 197° (RUPE, HODEL, *Helv.* **6**, 874; BAMBERGER, *B.* **57**, 2086), 212° (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **7**, 244; *C.* **1928** I, 1763). — Nitrat $C_{13}H_{13}N + HNO_3$. Krystalle. F: 142° (Zers.) (REILLY, MOORE, DRUMM, *Soc.* **1928**, 564). — Verbindung mit Antimontrichlorid $C_{13}H_{13}N + SbCl_3$. Durch thermische Analyse nachgewiesen. F: 101—102° (VANSTONE, *Soc.* **127**, 552). Bildet Eutektika mit Benzylanilin (F: 32°; ca. 87 Mol-% Benzylanilin) und mit $SbCl_3$ (F: 36°; ca. 16 Mol-% Benzylanilin). — Verbindung mit Antimontribromid $C_{13}H_{13}N + SbBr_3$. Durch thermische Analyse nachgewiesen. F: ca. 84° (V.). Bildet Eutektika mit Benzylanilin (F: 28°; ca. 84 Mol-% Benzyl-

anilin) und mit $SbBr_3$ (F: 30°; ca. 24 Mol-% Benzylanilin). — Elektrische Leitfähigkeit des Dichloracetats, des α.α.β-Trichlor-butyrats und des Salicylats in absol. Alkohol und Methanol bei 25°: GOLDSCHMIDT, MATHIESEN, *Ph. Ch.* **119**, 441, 456.

[2-Chlor-phenyl]-benzylamin, N-Benzyl-2-chlor-anilin $C_{13}H_{12}NCl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 2-Chlor-anilin und Benzylchlorid in Alkohol bei 40° (PEACOCK, *Soc.* **125**, 1979). — F: 44°.

[4-Chlor-phenyl]-benzylamin, N-Benzyl-4-chlor-anilin $C_{13}H_{12}NCl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (PEACOCK, *Soc.* **125**, 1979). — F: 45°.

[2.5-Dichlor-phenyl]-benzylamin, N-Benzyl-2.5-dichlor-anilin $C_{13}H_{11}NCl_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_3Cl_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (PEACOCK, *Soc.* **125**, 1979). — F: 47°.

[2-Nitro-phenyl]-benzylamin, N-Benzyl-2-nitro-anilin $C_{13}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (H 1024). *B.* Durch Kochen von [2-Nitro-phenyl]-benzylnitrosamin mit alkoh. Salzsäure (REILLY, DRUMM, CREEDON, *Soc.* **1929**, 643). — Orangefarbene Tafeln. F: 74,5°.

[4-Nitro-phenyl]-benzylamin, N-Benzyl-4-nitro-anilin $C_{13}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (H 1024). *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-anilin mit Benzylchlorid, Natriumacetat und wenig Jod auf 125—130° (DESAI, *J. indian chem. Soc.* **5**, 427; *C.* **1928** II, 2234). Durch Erhitzen von [4-Nitro-phenyl]-benzylnitrosamin mit alkoh. Salzsäure oder alkoh. Kalilauge (REILLY, DRUMM, CREEDON, *Soc.* **1929**, 643). — Leicht löslich in Benzol, Aceton, Eisessig und Äther (DE.). Absorptionsspektrum in Alkohol und alkoh. Kalilauge: MOIR, *Soc.* **125**, 1549, 1551.

[2.4-Dinitro-phenyl]-benzylamin, N-Benzyl-2.4-dinitro-anilin $C_{13}H_{11}O_4N_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$ (H 1024; E I 450). F: 116° (DESAI, *J. indian chem. Soc.* **5**, 430; *C.* **1928** II, 2234; MORGAN, Priv.-Mitt.).

Pikryl-benzylamin, N-Benzyl-2.4.6-trinitro-anilin $C_{13}H_{10}O_6N_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus Methylpikrylnitramin und Benzylamin beim Erwärmen in Alkohol (JAMES, JONES, LEWIS, *Soc.* **117**, 1275). — Goldgelbe Nadeln (aus etwas Säure enthaltendem Alkohol). F: 144,8°.

Methyl-phenyl-benzylamin, Methylbenzylanilin $C_{14}H_{15}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$ (H 1024; E I 450). *B.* Wird aus Methylanilin und Benzylchlorid (H 1024; vgl. a. MEISENHEIMER, GREESKE, WILLMERSDORF, *B.* **55**, 520) auch beim Erwärmen mit Sodalösung auf 95—100° (GOMBERG, BUCHLER, *Am. Soc.* **42**, 2069) und beim Erhitzen mit Natriumacetat und wenig Jod (DESAI, *J. indian Inst. Sci.* **7**, 250; *C.* **1925** I, 1298) erhalten. Beim Erhitzen von Dimethylanilin mit Benzylchlorid und wenig Jod auf 150° (DESAI). — E: 9,2° (TIMMERMANS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **31**, 392; *C.* **1923** III, 1137). Kp_{140}: 239 ± 1° (T.); Kp_{26}: 187—188° (M., GR., W.); Kp_{13}: 171° (COURTOT, DONDELINGER, *Bl.* [4] **37**, 116; *A. ch.* [10] **4**, 328); Kp_8: 161° bis 162° (DESAI). D_4^{15}: 1,0475; n_D^{15}: 1,6071 (C., Do.); $D_{26,5}^{26,5}$: 1,0422; $n_D^{29,5}$: 1,6008 (DESAI). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in verd. Säuren (M., GR., W.). — Gibt bei der Oxydation mit Benzopersäure Methyl-phenyl-benzylamin-oxyd; wird durch Wasserstoffperoxyd nicht verändert und durch Carosche Säure allmählich verharzt (M., G., W., *B.* **55**, 520). Wird durch Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumkohle in Alkohol in Methylanilin und Toluol gespalten (E. MERCK, D.R.P. 432151; *C.* **1926** II, 1584; *Frdl.* **15**, 200). Gibt mit der Additionsverbindung aus N-Methyl-formanilid und Phosphoroxychlorid in Benzol bei 20° 4-Methylbenzylamino-benzaldehyd (VILSMEIER, HAACK, *B.* **60**, 121). — Pikrat $C_{14}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 127° (M., G., W., *B.* **55**, 520), 128—128,5° (DESAI).

Methyl-phenyl-benzylamin-oxyd $C_{14}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)(C_6H_5){:}O$.

a) Inaktive Form. *B.* Durch Oxydation von Methylbenzylanilin mit Benzopersäure in Benzol (MEISENHEIMER, GREESKE, WILLMERSDORF, *B.* **55**, 520; M., Mitarb., *A.* **449**, 202). — Läßt sich mit Hilfe von d-Weinsäure und α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure in die optisch-aktiven Komponenten spalten. Beim Erwärmen des Hydrochlorids mit 10%iger Natronlauge auf 80° entstehen N-Methyl-N-phenyl-O-benzyl-hydroxylamin und geringe Mengen Methylamin und Benzaldehyd. — Hydrochlorid $C_{14}H_{15}ON + HCl$. Nadeln oder Tafeln. F: 135° (M., Mitarb.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Essigester und Aceton. Färbt sich beim Aufbewahren an der Luft langsam grün. — Pikrat $C_{14}H_{15}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Benzol). F: 131° (M., Mitarb.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, fast unlöslich in Wasser (M., GR., W.).

b) Rechtsdrehende Form. *B.* Das α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat entsteht aus dem Hydrochlorid der inaktiven Form und Ammonium-α-brom-[d-campher]-π-sulfonat in Wasser (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* **449**, 191, 202). — $[M]_D$: +7° bis +8° (Hydrochlorid bzw. Pikrat + 1 Mol Natronlauge in Wasser). — Hydrochlorid $C_{14}H_{15}ON + HCl$. $[\alpha]_D$: +4° (Wasser; c = 1,25). — Pikrat $C_{14}H_{15}ON + C_6H_3O_7N_3$. F: 131° (M., Mitarb.). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat $C_{14}H_{15}ON + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Krystalle (aus Essigester). F: 141° (M., Mitarb.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, ziemlich schwer in Essigester; löslich in heißem Wasser unter vorherigem Schmelzen. $[\alpha]_D$: +54° (Wasser; c = 2,6).

c) Linksdrehende Form. *B.* Das neutrale d-Tartrat entsteht beim Behandeln des inaktiven Hydrochlorids mit Barytwasser und Umsetzen der erhaltenen Base mit d-Weinsäure (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* **449**, 191, 203). — $[M]_D$: —6° (Hydrochlorid + 1 Mol Natronlauge in Wasser). — Hydrochlorid $C_{14}H_{15}ON + HCl$. Krystalle (aus Aceton). F: 135°. $[\alpha]_D$: —3,2° (Wasser; c = 1,2). — d-Tartrat $2C_{14}H_{15}ON + C_4H_6O_6$. Krystalle (aus Alkohol). F: 127°. $[\alpha]_D$: +7,1° (Wasser; c = 3). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Aceton.

Dimethyl-phenyl-benzyl-ammoniumhydroxyd $C_{15}H_{19}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2(C_6H_5)\cdot OH$ (H 1025; E I 450). Das Chlorid gibt beim Erwärmen mit Natriumtellurid in Wasser im Wasserstoffstrom Dibenzyltellurid (E I 6, 233) (TSCHUGAJEW, CHLOPIN, *B.* 47 [1914], 1269; Ж. 47 [1915], 368). — Chlorid (H 1025; E I 425). Wird im Zeugdruck unter der Bezeichnung Leukotrop O zur Erzeugung von Weißätzen auf Küpenfarbstoffen verwendet (BASF, D.R.P. 184381, 231543; *Frdl.* 8, 884; 10, 439; vgl. L. DISERENS, Die neuesten Fortschritte in der Anwendung der Farbstoffe, 2. Aufl., Bd. I [Basel 1946], S. 146, 168, 224); die Salze der entsprechenden Disulfonsäure (BASF, D.R.P. 233328; *Frdl.* 10, 138) führen die Bezeichnung Leukotrop W (DISERENS). — Jodid $C_{15}H_{18}N\cdot I$ (H 1025; E I 450). F: 156° (STEINKOPF, BESSARITSCH, *J. pr.* [2] **109**, 244). — $C_{15}H_{18}N\cdot I + HgI_2$. Monoklin (BARKER, PORTER, *Soc.* **117**, 1319). F: 143°. — Verbindung des Jodids mit Jodoform $2C_{15}H_{18}N\cdot I + 3CHI_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser, Äther und Benzol (ST., B.).

Äthyl-phenyl-benzylamin, Äthylbenzylanilin $C_{15}H_{17}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$ (H 1026; E I 450). *B.* Neben anderen Produkten bei 20-stdg. Erhitzen von Diäthylanilin mit Benzylchlorid und wenig Jod auf 150° (DESAI, *J. indian Inst. Sci.* 7, 247; *C.* **1925** I, 1298). — *Darst.* durch Erhitzen von Anilin-hydrochlorid mit Alkohol unter Druck auf 200° und Umsetzung des Reaktionsprodukts mit Benzylchlorid bei 50°: H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 129. — Kp_{12}: 173° (COURTOT, DONDELINGER, *Bl.* [4] **37**, 116; *A. ch.* [10] 4, 328); Kp_6: 163—164° (DESAI). D_4^{15}: 1,0330; n_D^{15}: 1,5975 (C., D.). — Wird durch Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumkohle in Alkohol quantitativ in Toluol und Äthylanilin gespalten (E. MERCK, D.R.P. 432151; *C.* **1926** II, 1584; *Frdl.* **15**, 200). — Findet Verwendung zur Darstellung von sauren Triarylmethanfarbstoffen (I. G. Farbenind., D.R.P. 436830; *C.* **1927** I, 365; *Frdl.* **15**, 447) und von sauren Azofarbstoffen (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 398792; *C.* **1924** II, 2422; *Frdl.* **14**, 961). — Chloroplatinat. Mikroskopische, orangefarbene Tafeln (DESAI). — Pikrat. Triklin (IYENGAR, *J. indian Inst. Sci.* 7, 248). F: 113—114° (DESAI).

Äthyl-phenyl-benzylamin-oxyd $C_{15}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)(C_6H_5){:}O$.

a) Inaktive Form. *B.* Bei der Oxydation von Äthylbenzylanilin mit Benzopersäure in Benzol (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* **449**, 205). — Läßt sich mit Hilfe von d-Weinsäure oder α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure in die optisch-aktiven Komponenten spalten. — Hydrochlorid $C_{15}H_{17}ON + HCl$. Nadeln (aus Aceton). F: 125°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser und Aceton. — Pikrat $C_{15}H_{17}ON + C_6H_3O_7N_3$. Scheidet sich aus Alkohol bei rascher Krystallisation in hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 137°, bei langsamer Krystallisation in dunkelbraunen Prismen vom Schmelzpunkt 131° aus; die dunkelbraune Form bildet sich aus der hellgelben auch bei mehrtägigem Stehen unter Alkohol. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Benzoat $C_{15}H_{17}ON + C_7H_6O_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 98°. Leicht löslich in Alkohol, Essigester und Aceton, schwer in Wasser. Die wäßr. Lösung reagiert stark sauer. Färbt sich an feuchter Luft braun.

b) Rechtsdrehende Form. *B.* Das saure d-Tartrat entsteht aus dem inaktiven Hydrochlorid und d-Weinsäure in Alkohol als schwer löslicher Anteil; die Mutterlaugen geben bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Wasser oder Alkohol das neutrale d-Tartrat der linksdrehenden Form (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* **449**, 191, 206). Das α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat bildet sich aus dem inaktiven Hydrochlorid und α-brom-[d-campher]-π-sulfonsaurem Ammonium in Wasser (M., Mitarb., *A.* **449**, 208). — $[M]_D$: +87° (Hydrochlorid + 1 Mol NaOH in Wasser; c = 1,3). — Hydrochlorid $C_{15}H_{17}ON + HCl$. Krystalle (aus Aceton). F: 130°. $[\alpha]_D$: +67,1° (Wasser; c = 1,3). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Aceton. Färbt sich an der Luft grün. — Pikrat $C_{15}H_{17}ON + C_6H_3O_7N_3$. F: 127°. $[\alpha]_D$: +54° (Alkohol; c = 1). — Saures d-Tartrat $C_{15}H_{17}ON + C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 101°. $[\alpha]_D$: +52,8° (Wasser; c = 1,0). Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aceton. — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat $C_{15}H_{17}ON + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Krystalle (aus Aceton). F: 153,5°. $[\alpha]_D$: +83,4° (Wasser; c = 1,3). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aceton, sehr schwer in Essigester und Wasser.

c) Linksdrehende Form. *B.* s. im vorangehenden Abschnitt. — Pikrat $C_{15}H_{17}ON + C_6H_3O_7N_3$. F: 127° (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* **449**, 207). $[\alpha]_D$: —54° (Alkohol; c = 1). — Neutrales d-Tartrat $2C_{15}H_{17}ON + C_4H_6O_6$. Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 137°. $[\alpha]_D$: —44,0° (Wasser; c = 1).

dl-Methyl-äthyl-phenyl-benzyl-ammoniumhydroxyd $C_{16}H_{21}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5)\cdot OH$ (H 1027; E I 451). — Verbindung des Jodids mit Quecksilber(II)-jodid $C_{16}H_{20}N\cdot I + HgI_2$. Monoklin (BARKER, PORTER, *Soc.* **117**, 1320). F: 127°.

Diäthyl-phenyl-benzyl-ammoniumhydroxyd $C_{17}H_{23}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2(C_6H_5) \cdot OH$ (H 1027; E I 451). *B.* Das Chlorid entsteht aus Diäthylanilin und Benzylchlorid in siedendem Benzol (MARVEL, SCOTT, AMSTUTZ, *Am. Soc.* **51**, 3640). — Chlorid $C_{17}H_{22}N \cdot Cl$. Krystalle (aus Alkohol + Essigester). F: 104°. — Jodid $C_{17}H_{22}N \cdot I$ (H 1028; E I 451). Krystalle (aus Aceton). F: 111° (STEINKOPF, ROCH, SCHULTZ, *J. pr.* [2] **113**, 160). Löslich in Eisessig und Aceton, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzin und Benzol. — $C_{17}H_{22}N \cdot I + HgI_2$. Monoklin (BARKER, PORTER, *Soc.* **117**, 1320). F: 138,5°. — Verbindung des Jodids mit Jodoform $C_{17}H_{22}N \cdot I + CHI_3$. Zur Zusammensetzung vgl. ST., TEICHMANN, *J. pr.* [2] **127** [1930], 346. Citronengelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 123° (ST., R., SCH.). Färbt sich an der Luft allmählich braun.

dl-Methyl-propyl-phenyl-benzyl-ammoniumhydroxyd $C_{17}H_{23}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)(CH_2 \cdot C_2H_5)(C_6H_5) \cdot OH$ (H 1028; E I 451). — Jodid $C_{17}H_{22}N \cdot I$. Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: WALDEN, *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9** [1915], 8, 20; *C.* **1925** I, 1557. — $C_{17}H_{22}N \cdot I + HgI_2$. Monoklin (BARKER, PORTER, *Soc.* **117**, 1321). F: 134°.

Butylphenylbenzylamin, Butylbenzylanilin $C_{17}H_{21}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N([CH_2]_3 \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Butylanilin mit Benzylchlorid und Sodalösung im Autoklaven auf 118° bis 120° (REILLY, DRUMM, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 84 T; *C.* **1927** II, 556). Durch Erhitzen von Benzylanilin mit Butyljodid auf 100° (R., D., *Soc.* **1927**, 1395). — Gelbliches, charakteristisch riechendes Öl. Erstarrt nicht in Kältemischung. Kp_{17}: 193—195°. $D^{16,5}$: 1,005. n_D: 1,5804. Sehr schwer löslich in verd. Säuren. — Liefert bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure bei 0° Butyl-phenyl-[3-nitro-benzyl]-amin (R., D., CREEDON, *Soc.* **1929**, 643). — Chloroplatinat $2C_{17}H_{21}N + H_2PtCl_6$. Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 185—186° (Zers.) (R., D., *Soc.* **1927**, 1395). Schwer löslich in Alkohol. — Pikrat $C_{17}H_{21}N + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Prismen. F: 129° (R., D.). Wird durch siedendes Wasser zersetzt.

Butyl-[4-nitroso-phenyl]-benzylamin, N-Butyl-N-benzyl-4-nitroso-anilin $C_{17}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N([CH_2]_3 \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NO$. *B.* Beim Eintragen von konz. Natriumnitrit-Lösung in eine Lösung von Butylbenzylanilin in Eisessig unter Kühlung (REILLY, DRUMM, *Soc.* **1927**, 1395). — Grüne, stahlblau glänzende Tafeln (aus Äther). F: 48—49°. — $C_{17}H_{20}ON_2 + HCl$. Grünlichgelbe Tafeln (aus Alkohol + Äther). F: 138° (nach Dunkelfärbung). Wird durch Wasser leicht hydrolysiert.

Methyl-allyl-phenyl-benzyl-ammoniumhydroxyd $C_{17}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)(CH_2 \cdot CH:CH_2)(C_6H_5) \cdot OH$.

a) dl-Methylallylphenylbenzylammoniumhydroxyd (H 1031; E I 452). — Jodid $C_{17}H_{20}N \cdot I$. Kryoskopisches Verhalten in Phenol: WALDEN, *Ph. Ch.* **94**, 333.

b) d-Methylallylphenylbenzylammoniumhydroxyd (H 1032; E I 452). — Jodid $C_{17}H_{20}N \cdot I$. Rotationsdispersion in Alkohol: WEDEKIND, MAISER, *Z. El. Ch.* **35**, 439. — Nitrat $C_{17}H_{20}N \cdot NO_3$. Rotationsdispersion in Chloroform, Alkohol und Aceton: W., M. — [d-Campher]-β-sulfonat $C_{17}H_{20}N \cdot O_3S \cdot C_{10}H_{15}O$. Rotationsdispersion in Wasser und Alkohol: W., M.

c) l-Methylallylphenylbenzylammoniumhydroxyd (H 1032; E I 452). Rotationsdispersion der freien Base in Wasser: WEDEKIND, MAISER, *Z. El. Ch.* **35**, 439.

Diphenylbenzylamin $C_{19}H_{17}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5)_2$ (H 1033). *B.* Durch Erhitzen von Diphenylamin mit Benzylchlorid und Natriumacetat in Gegenwart von wenig Jod auf 105° bis 110° (DESAI, *J. indian Inst. Sci.* **7**, 241; *C.* **1925** I, 1298). — F: 88—88,5°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Aceton und Petroläther, schwer in kaltem Alkohol und Eisessig. — Färbt sich an der Luft grün. Gibt mit konz. Schwefelsäure und wenig Salpetersäure oder salpetriger Säure eine blutrote Färbung. Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig Phenyl-[4-nitro-phenyl]-benzylamin. Bei 8-stdg. Erhitzen mit Schwefel im Rohr auf 220° bis 225° entsteht 10-Benzyl-phenthiazin. — $C_{19}H_{17}N + HCl$. Hygroskopische Nadeln. Hat keinen bestimmten Schmelzpunkt. — $2C_{19}H_{17}N + H_2PtCl_6$. Orangegelb (aus Alkohol). Wird beim Aufbewahren grün. Hat keinen scharfen Schmelzpunkt.

Phenyl-[4-nitro-phenyl]-benzylamin $C_{19}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Behandeln von Diphenylbenzylamin in Eisessig mit Salpetersäure (D: 1,52) unterhalb 20° (DESAI, *J. indian Inst. Sci.* **7**, 242; *C.* **1925** I, 1298). — Gelbe Prismen (aus Aceton). F: 163°.

o-Tolyl-benzylamin, Benzyl-o-toluidin $C_{14}H_{15}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (H 1033; E I 452). *B.* und *Darst.* Durch Aufbewahren von 2 Mol o-Toluidin mit 1 Mol Benzylchlorid in der Kälte; Ausbeute 70% (COURTOT, PETITCOLAS, *Bl.* [4] **39**, 454). Bei der Hydrierung von Benzyliden-o-toluidin in Gegenwart von Nickel bei 180° (MAILHE, *C. r.* **172**, 281; *Bl.* [4] **29**, 107). Man hydriert ein Gemisch aus Benzaldehyd und o-Toluidin in Gegenwart von Raney-Nickel in Äther oder Alkohol bei Raumtemperatur und 70 Atm. Druck (ALLEN, VAN ALLAN, *Org. Synth.* **21** [1941], 109). — Krystalle (aus Äther). F: 60° (COU., P.). Kp_{16}: 220° (COHEN, CRABTREE, *Soc.* **119**, 2067); Kp_{10}: 176° (COU., P.). D_4^{65}: 1,0142; n_D^{65}: 1,5861 (COU., P.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: COU., P., *Bl.* [4] **39**, 463. — Färbt sich am Licht

rasch grün; die alkoh. Lösung färbt sich violett (Cou., P.). Beim Leiten der Dämpfe von Benzyl-o-toluidin und Methanol über Aluminiumoxyd bei 380—400° entstehen Toluol, Methyl-o-toluidin und Dimethyl-o-toluidin (M., *Bl.* [4] **29**, 109).

m-Tolyl-benzylamin, Benzyl-m-toluidin $C_{14}H_{15}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (E I 452). *B.* und *Darst.* Analog Benzyl-o-toluidin (COURTOT, PETITCOLAS, *Bl.* [4] **39**, 454, 461; MAILHE, *C. r.* **172**, 281; *Bl.* [4] **29**, 107; ALLEN, VAN ALLAN, *Org. Synth.* **21** [1941], 108). — Gelbliche Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei —20°; Kp_{10}: 179,5°. D_4^{65}: 1,0083; n_D^{65}: 1,5845 (C., P.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: C., P., *Bl.* [4] **39**, 463. Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Alkohol. — Beim Leiten der Dämpfe von Benzyl-m-toluidin und Alkohol über Aluminiumoxyd bei ca. 400° entstehen Toluol, Äthyl-m-toluidin und Diäthyl-m-toluidin (M., *Bl.* [4] **29**, 109).

[2.6-Dinitro-3-methyl-phenyl]-benzylamin, 2.4-Dinitro-3-benzyl-amino-toluol $C_{14}H_{13}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kondensation von 2.3.4-Trinitro-toluol mit Benzylamin in heißem Alkohol (GORNALL, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1984). — Gelbe Tafeln (aus Essigester). F: 115—116°.

O_2N CH_3
$C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot$ ⟨ ⟩
NO_2

p-Tolyl-benzylamin, Benzyl-p-toluidin $C_{14}H_{15}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (H 1034; E I 452). *B.* und *Darst.* Aus 2 Mol p-Toluidin und 1 Mol Benzylchlorid durch Auflösen bei 40—45° und folgende Eiskühlung; Ausbeute 52% (COURTOT, PETITCOLAS, *Bl.* [4] **39**, 455, 461). Man hydriert Benzyliden-p-toluidin in Gegenwart von Nickel bei 160° (MAILHE, *C. r.* **172**, 282; *Bl.* [4] **29**, 107) oder in Gegenwart von Raney-Nickel in Äther oder Alkohol bei Raumtemperatur und 70 Atm. Druck (ALLEN, VAN ALLAN, *Org. Synth.* **21** [1941], 109). — Wurde (entgegen der Angabe des Hauptwerkes) nicht krystallisiert erhalten (C., P.). Kp_{10}: 181° (C., P.); Kp_5: 162—163° (ALLEN, VAN ALLAN). D_4^{65}: 1,0064; n_D^{65}: 1,5832 (C., P.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: C., P., *Bl.* [4] **39**, 464. — Bräunt sich am Licht sehr rasch (C., P.). Beim Leiten der Dämpfe von p-Tolyl-benzylamin und Alkohol über Aluminiumoxyd bei 380—400° entstehen Toluol, Äthyl-p-toluidin und Diäthyl-p-toluidin (M.).

Methyl-p-tolyl-benzylamin, Methyl-benzyl-p-toluidin $C_{15}H_{17}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Methyl-p-toluidin mit einem geringen Überschuß an Benzylchlorid auf dem Wasserbad (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* **449**, 209). — Gelbliches Öl. Kp_{12}: 175°.

Methyl-p-tolyl-benzylamin-oxyd, Methyl-benzyl-p-toluidin-oxyd $C_{15}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)(C_6H_4\cdot CH_3):O$.

a) Inaktive Form. *B.* Bei der Oxydation von Methyl-p-tolyl-benzylamin mit Benzopersäure in Benzol (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* **449**, 209). — Dicker, roter Sirup. — Läßt sich mit Hilfe von d-Weinsäure, unter bestimmten Bedingungen auch mit Hilfe von α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure, in die optisch-aktiven Komponenten spalten. — Hydrochlorid $C_{15}H_{17}ON + HCl$. Tafeln (aus Aceton). F: 134°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther. — Pikrat $C_{15}H_{17}ON + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Benzol). F: 139°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr schwer in Wasser. — Benzoat $C_{15}H_{17}ON + C_7H_6O_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 99°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, schwer in Äther und Wasser.

b) Rechtsdrehende Form. *B.* Die inaktive Base gibt beim Behandeln mit d-Weinsäure in Alkohol das neutrale d-Tartrat der linksdrehenden Form als schwer löslichen Anteil; aus den Mutterlaugen erhält man das saure d-Tartrat der rechtsdrehenden Form (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* **449**, 211). Das α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat erhält man bei der Einw. von α-brom-[d-campher]-π-sulfonsaurem Ammonium auf das Hydrochlorid der inaktiven Form, zweckmäßig durch Impfen einer warmen wäßrigen Lösung (M., Mitarb., *A.* **449**, 212). — Hydrochlorid $C_{15}H_{17}ON + HCl$. Tafeln (aus Aceton). F: 135°. $[\alpha]_D$: +45° (Wasser; c = 0,66). — Pikrat. Amorph. F: ca. 50°. Sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln außer Wasser und Äther. — Saures d-Tartrat $C_{15}H_{17}ON + C_4H_6O_6$. Blättchen (aus Alkohol). F: 144°. $[\alpha]_D$: +42,4° (Wasser; c = 0,9). — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat $C_{15}H_{17}ON + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Blättchen (aus 15%igem Alkohol). F: 165°. $[\alpha]_D$: +73° (Wasser; c = 0,7).

c) Linksdrehende Form. *B.* s. im vorangehenden Abschnitt. — Hydrochlorid $C_{15}H_{17}ON + HCl$. Tafeln (aus Aceton). F: 135° (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* **449**, 211). $[\alpha]_D$: —45° (Wasser; c = 0,66). — Pikrat. Amorph. F: ca. 50°. Sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln außer Wasser und Äther. — Neutrales d-Tartrat $2C_{15}H_{17}ON + C_4H_6O_6$. Prismen (aus Alkohol). F: 139°. $[\alpha]_D$: —27,8° (Wasser; c = 0,76). — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat. Blättchen. F: 165°. $[\alpha]_D$: —72,8° (Wasser; c = 0,67).

Dimethyl-p-tolyl-benzyl-ammoniumhydroxyd $C_{16}H_{21}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot OH$. — Chlorid $C_{16}H_{20}N\cdot Cl$. *B.* Aus Dimethyl-p-toluidin und Benzylchlorid in siedendem Benzol (MARVEL, SCOTT, AMSTUTZ, *Am. Soc.* **51**, 3640). Krystalle (aus Alkohol + Essigester). F: 171°.

Dibenzylamin $C_{14}H_{15}N = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2NH$ (H 1035; E I 453). *B.* Durch Hydrierung von Gemischen aus Benzaldehyd und wäßrig-alkoholischem Ammoniak bei Gegenwart von Palladiumschwarz (KNOOP, OESTERLIN, *H.* **170**, 198) oder bei Gegenwart von kolloidem Platin bei 3 Atm. Druck (SKITA, KEIL, *B.* **61**, 1688). Zur Bildung bei der Hydrierung von Benzaldoxim (H 1035) vgl. GULEWITSCH, *B.* **57**, 1649; vgl. a. ROSENMUND, PFANKUCH, *B.* **56**, 2259. Entsteht als Hauptprodukt bei der Hydrierung von Benzonitril (vgl. H 1035) in Gegenwart von Platinoxyd in absol. Alkohol (CAROTHERS, JONES, *Am. Soc.* **47**, 3056) oder in Gegenwart von Nickel in Essigester + verd. Alkohol (RUPE, HODEL, *Helv.* **6**, 869); über Bildung durch Hydrierung von Benzonitril in Gegenwart von Nickel vgl. a. MIGNONAC, *C. r.* **171**, 115; v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* **56**, 1995. Bildung durch Hydrierung von Benzonitril in Gegenwart von Kupfer bei 150°: KOMATSU, ISHIDA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 335; *C.* **1928** I, 2370. Beim Kochen von Benzylamin mit Palladium-Bariumsulfat in Xylol im Wasserstoffstrom (ROSENMUND, JORDAN, *B.* **58**, 52). Beim Kochen von Trimethyl-benzyl-ammoniumbromid mit 1,5 Tln. Benzylamin (v. BRAUN, KÜHN, GOLL, *B.* **59**, 2335). Beim Schmelzen von p-Toluolsulfonsäure-dibenzylamid mit Natriumhydroxyd und wenig Wasser bei 240—260° (I. G. Farbenind., D.R.P. 464528; *C.* **1929** I, 3145; *Frdl.* **16**, 353).

E: —25,6° bzw. —26,6°; Kp_{39}: 215 ± 1° (TIMMERMANS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **30**, 69; *C.* **1921** III, 289). Parachor: SUGDEN, *Soc.* **125**, 1185; MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* **1929**, 2128. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1850,9 kcal/Mol (aus den Messungen von LEMOULT, *C. r.* **143**, 748; *A. ch.* [8] **10**, 417 neu berechnet) (SWIETOSLAWSKI, POPOW, *J. Chim. phys.* **22**, 397). Ultrarotes Absorptionsspektrum bis 1,8 μ: ELLIS, *Am. Soc.* **50**, 690; um 3μ: SALANT, *Pr. nation. Acad. USA.* **12**, 75, 78; *C.* **1926** I, 3122; bis 12 μ: BELL, *Am. Soc.* **48**, 820. Quellende Wirkung auf Kautschuk: WHITBY, *C.* **1928** II, 857.

Dibenzylamin gibt bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton bei Eiskühlung Benzoyl-tribenzyl-hydrazin (GOLDSCHMIDT, VOETH, *A.* **435**, 271). Liefert mit Dibenzoylperoxyd in siedendem Äther O-Benzoyl-N.N-dibenzyl-hydroxylamin (GAMBARJAN, CIALTICIAN, *B.* **60**, 391). Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) bei 0° 3.3′-Dinitro-dibenzylamin und wenig 4.4′-Dinitro-dibenzylamin (HOLMES, INGOLD, *Soc.* **127**, 1815; GOSS, INGOLD, WILSON, *Soc.* **1926**, 2456; vgl. indessen ING, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1658, 1665); zur Nitrierung vgl. a. R., *Chem. and Ind.* **1926**, 9; I., *Chem. and Ind.* **1926**, 43, 219. — Insektizide Wirkung: TATTERSFIELD, GIMINGHAM, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 369 T; *C.* **1927** II, 1884. — Mikrochemischer Nachweis, auch neben Benzylamin und Tribenzylamin: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 126.

Hydrochlorid (H 1035; E I 453). F: 256—258° (SKITA, KEIL, *B.* **61**, 1688), 258° (v. BRAUN, KÜHN, GOLL, *B.* **59**, 2335). — $C_{14}H_{15}N + HCl + ICl_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine mit 1 Äquivalent gepulvertem Jod versetzte Lösung von Dibenzylamin in konz. Salzsäure (CHATTAWAY, GARTON, *Soc.* **125**, 188). Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 165° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Eisessig. — Nitrat $C_{14}H_{15}N + HNO_3$ (H 1035). F: 194° (GULEWITSCH, *B.* **57**, 1651). — Verbindung mit Kupfercyanat $[Cu(C_{14}H_{15}N)_2](CON)_2$. *B.* Durch Behandeln von Dibenzylamin mit Kaliumcyanat und Kupfersulfat (RIPAN, *Bulet. Cluj* **4**, 148; *C.* **1929** I, 2905).

Methyldibenzylamin $C_{15}H_{17}N = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot CH_3$ (H 1036; E I 453). *B.* Neben anderen Verbindungen bei der thermischen Zersetzung von Dimethyl-dibenzyl-ammoniumfluorid oder von Methyl-tribenzyl-ammoniumfluorid (INGOLD, INGOLD, *Soc.* **1928**, 2257). — Darstellung aus Benzylchlorid und Methylamin (vgl. H 1036) in wäßrig-alkoholischer Lösung: HOLMES, INGOLD, *Soc.* **127**, 1816; GOSS, INGOLD, WILSON, *Soc.* **1926**, 2457. — Kp_1: 143° (G., INGOLD, W.). — Liefert bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) bei 5° Methyl-bis-[3-nitro-benzyl]-amin als Hauptprodukt neben Methyl-bis-[4-nitro-benzyl]-amin und geringeren Mengen Methyl-bis-[2-nitro-benzyl]-amin (ING, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1666; G., INGOLD, W.). — $C_{15}H_{17}N + HCl$. Krystalle (aus Salzsäure). F: 200—201° (H., INGOLD).

Dimethyl-dibenzyl-ammoniumhydroxyd $C_{16}H_{21}ON = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N(CH_3)_2 \cdot OH$ (H 1036; E I 453). *B.* Das Bromid entsteht aus Dimethylbenzylamin und Benzylbromid (INGOLD, INGOLD, *Soc.* **1928**, 2257). Zur Bildung des Jodids aus Dibenzylamin und Methyljodid (H 1036) vgl. GOSS, INGOLD, WILSON, *Soc.* **1926**, 2462. — Bei der thermischen Zersetzung des Fluorids entstehen Benzylfluorid, Dimethylbenzylamin und Methyldibenzylamin (I., I.). — Jodid. F: 193° (G., I., W.). — Verbindung des Jodids mit Jodoform $C_{16}H_{20}N \cdot I + CHI_3$. Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 128° (STEINKOPF, ROCH, SCHULTZ, *J. pr.* [2] **113**, 161). Löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser, Ligroin und Aceton. — Pikrat $C_{16}H_{20}N \cdot C_6H_2O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 146° (G., I., W.).

Äthyldibenzylamin $C_{16}H_{19}N = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot C_2H_5$ (H 1036). — $C_{16}H_{19}N + HCl + SbCl_5$. Hygroskopische Krystalle (aus wäßrig-alkoholischer Salzsäure). Tetragonal. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Salzsäure (GUTBIER, HAUSSMANN, *Z. anorg. Ch.* **128**, 167). Wird durch Wasser zersetzt; ist an der Luft nur kurze Zeit haltbar.

Methyl-äthyl-dibenzyl-ammoniumhydroxyd $C_{17}H_{23}ON = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N(CH_3)(C_2H_5) \cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht neben Methyläthylbenzylamin aus Methyläthylamin und Benzylchlorid

in siedendem Alkohol (MEISENHEIMER, *A.* **428**, 280). — Pikrat $C_{17}H_{22}N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 135—136°.

Diäthyl-dibenzyl-ammoniumhydroxyd $C_{18}H_{25}ON = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N(C_2H_5)_2 \cdot OH$ (H 1036). Die bei der Elektrolyse des Jodids in flüssigem Ammoniak an der Kathode entstehende Lösung wird durch 2.6-Dimethyl-pyron schwach gelb gefärbt (SCHLUBACH, MIEDEL, *B.* **56**, 1895).

Phenyldibenzylamin, Dibenzylanilin $C_{20}H_{19}N = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot C_6H_5$ (H 1037; E I 453). *B.* Beim Erwärmen von Anilin mit 2 Mol Benzylchlorid in Sodalösung (GOMBERG, BUCHLER, *Am. Soc.* **42**, 2069) oder besser in Gegenwart von Natriumacetat und wenig Jod auf dem Wasserbad (DESAI, *J. indian Inst. Sci.* **7**, 238; *C.* **1925** I, 1298). — Härte der Krystalle: REIS, ZIMMERMANN, *Z. Kr.* **57**, 484; *Ph. Ch.* **102**, 333. Kp_{10}: 226°; D_4^{80}: 1,0444; n_D^{80}: 1,6065 (COURTOT, PETITCOLAS, *Bl.* [4] **39**, 461). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: C., P., *Bl.* [4] **39**, 465. — Wird durch Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumkohle in Alkohol in 1 Mol Anilin und 2 Mol Toluol gespalten (E. MERCK, D.R.P. 432151; *C.* **1926** II, 1584; *Frdl.* **15**, 200). Bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,48) in Eisessig erhält man bei Temperaturen bis zu 10° N.N-Dibenzyl-4-nitro-anilin und geringe Mengen N.N-Dibenzyl-2-nitro-anilin, bei 15—20° N.N-Dibenzyl-2.4-dinitro-anilin und geringe Mengen N.N-Dibenzyl-2.6-dinitro-anilin (DESAI, *J. indian chem. Soc.* **5**, 426, 430; *C.* **1928** II, 2234). Beim Eintragen von Kaliumnitrat in eine Lösung von Dibenzylanilin in konz. Schwefelsäure und anschließenden Aufbewahren entsteht neben anderen Produkten Bis-[3-nitro-benzyl]-anilin (REILLY, DRUMM, CREEDON, *Soc.* **1929**, 644). Dibenzylanilin gibt mit der Additionsverbindung aus N-Methyl-formanilid und Phosphoroxychlorid in Benzol bei 40—50° 4-Dibenzylamino-benzaldehyd (VILSMEIER, HAACK, *B.* **60**, 121).

[2-Nitro-phenyl]-dibenzylamin, N.N-Dibenzyl-2-nitro-anilin $C_{20}H_{18}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Neben überwiegenden Mengen N.N-Dibenzyl-4-nitro-anilin beim Behandeln von Dibenzylanilin in Eisessig mit Salpetersäure (D: 1,48) unterhalb 10° (DESAI, *J. indian chem. Soc.* **5**, 426; *C.* **1928** II, 2234). Bei 15-stdg. Erhitzen von 2-Nitro-anilin mit Benzylchlorid, Natriumacetat und wenig Jod auf dem Sandbad (D., *J. indian chem. Soc.* **5**, 428). — Gelbe Tafeln (aus Petroläther). F: 32—33°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton und Benzol. — Bildet kein Hydrochlorid.

[3-Nitro-phenyl]-dibenzylamin, N.N-Dibenzyl-3-nitro-anilin $C_{20}H_{18}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen von 3-Nitro-anilin mit Benzylchlorid, Natriumacetat und wenig Jod auf 125—130° (DESAI, *J. indian chem. Soc.* **5**, 429; *C.* **1928** II, 2234). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 73—74°. Löslich in Äther, Benzol, Toluol und Aceton. — $C_{20}H_{18}O_2N_2 + HCl$. Prismen (aus Eisessig). F: 140—142°. Wird durch Wasser zersetzt.

[4-Nitro-phenyl]-dibenzylamin, N.N-Dibenzyl-4-nitro-anilin $C_{20}H_{18}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (H 1037). *B.* Bei 12-stdg. Erhitzen von 4-Nitro-anilin mit Benzylchlorid, Natriumacetat und wenig Jod auf dem Sandbad (DESAI, *J. indian chem. Soc.* **5**, 426; *C.* **1928** II, 2234). — Gelbe Tafeln (aus Eisessig). F: 132—133°. Leicht löslich in Benzol und Aceton, löslich in heißem Eisessig, schwer löslich in heißem Alkohol. — Bildet kein Hydrochlorid.

[2.4-Dinitro-phenyl]-dibenzylamin, N.N-Dibenzyl-2.4-dinitro-anilin $C_{20}H_{17}O_4N_3 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ (H 1037). Zur Bildung aus Dibenzylanilin und Salpetersäure (D: 1,48) in Eisessig vgl. DESAI, *J. indian chem. Soc.* **5**, 430; *C.* **1928** II, 2234. — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 103—104°. — Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid und konz. Salzsäure N-Benzyl-2.4-dinitro-anilin.

[2.6-Dinitro-phenyl]-dibenzylamin, N.N-Dibenzyl-2.6-dinitro-anilin $C_{20}H_{17}O_4N_3 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* In sehr geringer Menge neben anderen Produkten beim Behandeln von Dibenzylanilin mit Salpetersäure (D: 1,48) in Eisessig bei 15—20° (DESAI, *J. indian chem. Soc.* **5**, 430; *C.* **1928** II, 2234). — Orangegelbe Prismen (aus Eisessig). F: 107°. Leicht löslich in Eisessig, Aceton und Benzol, schwer in Alkohol. — Beim Kochen mit Acetanhydrid und konz. Salzsäure entsteht 2.6-Dinitro-anilin.

Methyl-phenyl-dibenzyl-ammoniumhydroxyd $C_{21}H_{23}ON = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N(CH_3)(C_6H_5) \cdot OH$ (H 1037; E I 454). — Bromid (E I 454). Diese Konstitution kommt der von WEDEKIND (*B.* **41** [1908], 2804) als Methyl-phenyl-benzyl-phenacyl-ammoniumbromid (H **14**, 53) angesehenen Verbindung zu (THOMSON, STEVENS, *Soc.* **1932**, 1934, 1938). Kryoskopisches Verhalten in Phenol: WALDEN, *Ph. Ch.* **94**, 333.

o-Tolyl-dibenzylamin, Dibenzyl-o-toluidin $C_{21}H_{21}N = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei 12-stdg. Erwärmen von Benzyl-o-toluidin mit Benzylchlorid auf 90—95° (COURTOT, PETITCOLAS, *Bl.* [4] **39**, 456). — Krystalle (aus Ligroin + Alkohol). F: 42°. Die Schmelze läßt sich unterkühlen. Kp_{10}: 223°. D_4^{65}: 1,0235; n_D^{65}: 1,5832 (C., P., *Bl.* [4] **39**, 461). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: C., P., *Bl.* [4] **39**, 465. Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin, schwer in Alkohol.

m-Tolyl-dibenzylamin, Dibenzyl-m-toluidin $C_{21}H_{21}N = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (H 1038). Zur Bildung aus m-Toluidin und Benzylchlorid in Sodalösung vgl. GOMBERG, BUCHLER, *Am. Soc.* **42**, 2069. — Nadeln (aus Alkohol). F: 78°; Kp_{11}: 229°; D_4^{80}: 1,0265; n_D^{80}: 1,5960 (COURTOT, PETIT-

COLAS, *Bl.* [4] **39**, 456, 461). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: C., P., *Bl.* [4] **39**, 466. Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und Äther, schwer in kaltem Alkohol (C., P.).

2.4-Dinitro-3-dibenzylamino-toluol $C_{21}H_{19}O_4N_3 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2N\cdot C_6H_2(CH_3)(NO_2)_2$. *B.* Aus 2.3.4-Trinitro-toluol und Dibenzylamin (GORNALL, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1984). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 87—88°.

p-Tolyl-dibenzylamin, Dibenzyl-p-toluidin $C_{21}H_{21}N = (C_6H_5\cdot CH_2)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (H 1038; E I 454). *B.* Durch Erwärmen von p-Toluidin mit 2 Mol Benzylchlorid und Sodalösung auf 95—100° (GOMBERG, BUCHLER, *Am. Soc.* **42**, 2069). — F: 56°; D_4^{65}: 1,0372; n_D^{65}: 1,6011 (COURTOT, PETITCOLAS, *Bl.* [4] **39**, 457, 461). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: C., P., *Bl.* [4] **39**, 466. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Petroläther und Chloroform, schwer in kaltem Alkohol (C., P.).

Tribenzylamin $C_{21}H_{21}N = (C_6H_5\cdot CH_2)_3N$ (H 1038; E I 454). *B.* Neben geringen Mengen Benzylamin und Dibenzylamin beim Erhitzen von Benzylchlorid mit 1 Mol Ammoniumcarbonat-Lösung auf 110° (GOMBERG, BUCHLER, *Am. Soc.* **42**, 2069). — F: 92,5° (GOSS, INGOLD, WILSON, *Soc.* **1926**, 2457). Parachor: SUGDEN, *Soc.* **125**, 1185. Ultrarot-Absorptionsspektrum der geschmolzenen Substanz: SALANT, *Pr. nation. Acad. USA.* **12** [1926], 75, 78; *C.* **1926** I, 3122; BELL, *Am. Soc.* 48, 821; ELLIS, *Am. Soc.* **50**, 691. — Beim Leiten von Ozon über gepulvertes Tribenzylamin tritt der Geruch von Benzaldehyd auf; bei der Ozonisierung in Chloroform- oder Hexan-Lösung entsteht Benzoesäure (STRECKER, BALTES, *B.* **54**, 2708). — Mikrochemischer Nachweis, auch neben Benzylamin und Dibenzylamin: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 126.

$C_{21}H_{21}N + HCl + ICl_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine mit 1 Äquivalent pulverisiertem Jod versetzte Lösung von Tribenzylamin in konz. Salzsäure (CHATTAWAY, GARTON, *Soc.* **125**, 188). Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 100° (Zers.). Schwer löslich in Eisessig. — $C_{21}H_{21}N + HI + I_2$. *B.* Aus dem Hydrojodid und Äthylenjodid in heißem Alkohol (STEINKOPF, BESSARITSCH, *J. pr.* [2] **109**, 260). Metallglänzende rotbraune Nadeln. F: ca. 133°. Löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, unlöslich in Äther, Petroläther und Benzol. — Verbindung des Hydrojodids mit Jodoform $2C_{21}H_{21}N + 2HI + 3CHI_3$. Gelbliche Krystalle. F: 108° (ST., B., *J. pr.* [2] **109**, 245). Wird beim Umkrystallisieren leicht gespalten.

Methyl-tribenzyl-ammoniumhydroxyd $C_{22}H_{25}ON = (C_6H_5\cdot CH_2)_3N(CH_3)\cdot OH$ (H 1039; E I 454). Bei der thermischen Zersetzung des Fluorids entstehen Benzylfluorid, Methyldibenzylamin und etwas Tribenzylamin (INGOLD, INGOLD, *Soc.* **1928**, 2257). — Jodid $C_{22}H_{24}N\cdot I$. Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: WALDEN, *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9** [1915], 9, 20; *C.* **1925** I, 1557; in Phenol: W., *Ph. Ch.* **94**, 333. — Verbindung des Jodids mit Jodoform $2C_{22}H_{24}N\cdot I + 3CHI_3$. Gelbe Prismen. F: 161—162° (STEINKOPF, BESSARITSCH, *J. pr.* [2] **109**, 246). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, unlöslich in Äther, Benzol und Wasser.

Äthyl-tribenzyl-ammoniumhydroxyd $C_{23}H_{27}ON = (C_6H_5\cdot CH_2)_3N(C_2H_5)\cdot OH$ (H 1039). Die bei der Elektrolyse des Jodids in flüssigem Ammoniak an der Kathode entstehende Lösung wird durch 2.6-Dimethyl-pyron schwach gelb gefärbt (SCHLUBACH, MIEDEL, *B.* **56**, 1895).

[β-Oxy-äthyl]-benzylamin, β-Benzylamino-äthylalkohol $C_9H_{13}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ (H 1040). *B.* Beim Erhitzen von Benzylamin mit β-Chlor-äthylalkohol (WEDEKIND, BRUCH, *A.* **471**, 90). Beim Erwärmen von Benzylcarbamidsäure-[β-chlor-äthylester] mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf 80° (SCHOTTE, PRIEWE, ROESCHEISEN, *H.* **174**, 146; Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 442413; *C.* **1927** II, 636; *Frdl.* **15**, 1703). — Kp_{13}: 148—149°; $Kp_{ca. 1}$: 105° (SCH., PR., R.). — Pikrat $C_9H_{13}ON + C_6H_3O_7N_3 + H_2O$ (vgl. H 1040). Tafeln oder Prismen (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 104—106°, wasserfrei bei 134—135° (SCH., PR., R.). Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in warmem Wasser.

Äthyl-[β-oxy-äthyl]-benzylamin, β-Äthylbenzylamino-äthylalkohol $C_{11}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von Äthylbenzylamin mit β-Chlor-äthylalkohol auf dem Wasserbad (WEDEKIND, BRUCH, *A.* **471**, 89). Beim Behandeln von [β-Oxy-äthyl]-benzylamin mit Äthyljodid (W., B., *A.* **471**, 90). — Öl. Kp_{10}: 134—136°.

Methyl-äthyl-[β-oxy-äthyl]-benzyl-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)(C_2H_5)(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. — Jodid $C_{12}H_{20}ON\cdot I$. *B.* Aus Äthyl-[β-oxy-äthyl]-benzylamin und Methyljodid (WEDEKIND, BRUCH, *A.* **471**, 89). Krystalle (aus Methanol + Äther). F: 104°.

Diäthyl-[β-oxy-äthyl]-benzyl-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{22}ON\cdot I$. *B.* Aus Äthyl-[β-oxy-äthyl]-benzylamin und Äthyljodid in der Wärme (WEDEKIND, BRUCH, *A.* **471**, 90). Krystalle (aus Methanol). F: 106—107°.

β-Benzylanilino-äthylschwefelsäure $C_{15}H_{17}O_4NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot SO_3H$. *B.* Bei 1-stdg. Erwärmen von (nicht näher beschriebenem) β-Benzylanilino-äthylalkohol

mit konz. Schwefelsäure auf 95° (SAUNDERS, *Soc.* **121**, 2674). — Viscose Masse. — $NaC_{15}H_{16}O_4NS + H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Sintert bei 100° zu einer wachsartigen Masse.

[β-Oxy-propyl]-benzylamin, β-Benzylamino-isopropylalkohol $C_{10}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ (H 1040). *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen von β-Amino-isopropylalkohol mit Benzylchlorid auf 110—130° (STAUB, *Helv.* **5**, 891). — Kp_{11}: 142°.

[β-Oxy-α-methyl-isobutyl]-benzylamin, 3-Benzylamino-2-methyl-butanol-(2) $C_{12}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von Trimethyläthylenoxyd mit Benzylamin auf 160—180° im Rohr oder besser in Gegenwart von Wasser auf 90° (GABEL, *Ukr. chemič. Ž.* **2** [1926], 382; *C.* **1928** I, 199). — Flüssigkeit. Kp_{20}: 152—154°. D_0^0: 0,9514; D_0^{15}: 0,9437. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — $C_{12}H_{19}ON + HCl$. Nadeln (aus Äthylacetat). F: 155—157°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{12}H_{19}ON + HAuCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 140—142°. Löslich in Alkohol und Äther. — Pikrat $C_{12}H_{19}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 163—164°.

Kupplungsprodukte aus Benzylamin und acyclischen sowie isocyclischen Oxo- und Oxy-oxo-Verbindungen.

Oxymethyl-benzylamin, Benzylamino-methylalkohol $C_8H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OH$ (H 1040)[1]). Gibt beim Aufbewahren über Schwefelsäure im Vakuum (HENRY, *Bl. Acad. Belgique* [3] **29** [1895], 32; *B.* **28** Ref. [1895], 924; INGOLD, SHOPPEE, *Soc.* **1929**, 1204) sowie beim Destillieren (H.) „Methylenbenzylamin" (s. u.).

α.α'-Bis-methylbenzylamino-dimethyldisulfid $C_{18}H_{24}N_2S_2 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot S-]_2$. Das Mol.-Gew. ist in Benzol kryoskopisch bestimmt. — *B.* Beim Erwärmen von Methylbenzylamin mit formaldehydsulfoxylsaurem Natrium in Wasser auf ca. 70°, Ansäuern mit Essigsäure und Einleiten von Schwefelwasserstoff (BINZ, RÄTH, WALTER, *B.* **57**, 1403). — Viscoses gelbes Öl. Erstarrt bei 0° und wird bei Raumtemperatur wieder flüssig. — $C_{18}H_{24}N_2S_2 + 2\,HCl$. Krystallinisch. F: 135°.

Butyloxymethyl-diäthyl-benzyl-ammoniumhydroxyd $C_{16}H_{29}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. — Chlorid. *B.* Aus Butyloxymethyl-diäthyl-amin und Benzylchlorid (ROBINSON, ROBINSON, *Soc.* **123**, 540). Gibt beim Destillieren mit Natronlauge Diäthylbenzylamin.

„Methylenbenzylamin" $C_8H_9N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N{:}CH_2$. Ist wahrscheinlich trimer und deshalb als 1.3.5-Tribenzyl-trimethylentriamin (Syst. Nr. 3796) abgehandelt. Vgl. dazu H **26**, 5; INGOLD, SHOPPEE, *Soc.* **1929**, 1204; MILLER, WAGNER, *Am. Soc.* **54** [1932], 3698; GRAYMORE, *Soc.* **1932**, 1356; **1947**, 1116. Auch das Methylenbisbenzylamin $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH)_2CH_2$ von KEMPFF (*A.* **256**, 220; H 1040) ist vermutlich hiermit identisch (BEILSTEIN-Redaktion).

Önanthaldoxim-N-benzyläther, N-Benzyl-isoönanthaldoxim $C_{14}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N({:}O){:}CH \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ (H **27**, 11). $D_5^{99,6}$: 0,9293; $n_\alpha^{99,6}$: 1,4930; $n_{587,56}^{99,6}$: 1,4971; $n_\beta^{99,6}$: 1,5078 (v. AUWERS, OTTENS, *B.* **57**, 458).

Benzylidenbenzylamin, Benzaldehyd-benzylimid $C_{14}H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5$ (H 1041; E I 455). *B.* Neben Benzylamin bei der Hydrierung eines Gemisches aus Benzaldehyd und 1 Mol alkoh. Ammoniak in Gegenwart von Nickel bei 15—20° (MIGNONAC, *C. r.* **172**, 225, 226) sowie bei analoger Behandlung absolut-alkoholischer oder absolut-ätherischer Lösungen von Hydrobenzamid (M., *C. r.* **171**, 1150) oder Benzonitril (M., *C. r.* **171**, 115). Beim Kochen von Benzylamin mit Palladium-Bariumsulfat in Xylol im Luftstrom (ROSENMUND, JORDAN, *B.* **58**, 52). — Gibt mit Brom in Äther + Schwefelkohlenstoff oder Äther + Benzol das Dibromid (s. u.) (BERG, *Bl.* [4] **37**, 638, 640). Liefert mit Quecksilber(II)-chlorid in absol. Äther eine nicht näher beschriebene Verbindung $2\,C_{14}H_{13}N + 3\,HgCl_2$, in feuchtem Äther die Verbindung von Benzylamin mit Quecksilber(II)-chlorid (SACHS, *M.* **46**, 140).

Polymeres Benzylidenbenzylamin(?) $(C_{14}H_{13}N)_x$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Benzylazid in p-Xylol im Glas-Autoklaven auf 170—180° (CURTIUS, EHRHART, *B.* **55**, 1568). — Tafeln oder Prismen (aus absol. Alkohol). F: 186°. — Spaltet beim Erwärmen mit Mineralsäuren Benzaldehyd ab.

Dibromid des Benzylidenbenzylamins $C_{14}H_{13}NBr_2$[2]). *B.* Aus Benzylidenbenzylamin in Äther und der berechneten Menge Brom in Schwefelkohlenstoff oder Benzol (BERG,

---

[1]) Der H 1040 nach HENRY (*Bl. Acad. Belgique* [3] **28** [1894], 366; *B.* **28** Ref. [1895], 852; *Bl.* [3] **13**, 158) angegebene Schmelzpunkt 43° ist nach HENRY (*Bl. Acad. Belgique* [3] **29** [1895], 32; *B.* **28** Ref. [1895], 925) der Schmelzpunkt des „Methylenbenzylamins".

[2]) Eine Analyse liegt nicht vor. Eine Verbindung mit sehr ähnlichen Eigenschaften ist von FRANZEN, Mitarb. (*J. pr.* [2] **95**, 389; E I **12**, 455) als Benzylidenbenzylamintribromid $C_{14}H_{13}NBr_3$ charakterisiert worden.

Bl. [4] **37**, 640). — Rote Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 141—142°. Sehr schwer löslich in Äther. — Wird durch kaltes Wasser langsam unter Auftreten eines stechenden Geruchs angegriffen; beim Erwärmen bilden sich Benzylamin, Benzaldehyd und freies Brom.

[3-Nitro-benzyliden]-benzylamin, 3-Nitro-benzaldehyd-benzylimid $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzaldehyd und Benzylamin in Äther bei Zimmertemperatur (INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* **121**, 2385). — Blättchen (aus Alkohol). F: 62°. — Ist gegen Wasser und verd. Alkalien beständig; wird durch verd. Mineralsäuren in die Ausgangsstoffe zerlegt (I., P., *Soc.* **121**, 2385). Reagiert mit Benzyliden-[3-nitro-benzylamin] beim Erwärmen auf 70—100° oder Auflösen in Äther oder Benzol unter Bildung von [3-Nitro-benzyliden]-[3-nitro-benzylamin] und Benzylidenbenzylamin; analog verläuft die Umsetzung mit Benzyliden-[4-nitro-benzylamin] bei 60° (I., P., *Soc.* **121**, 2803, 2804).

[4-Nitro-benzyliden]-benzylamin, 4-Nitro-benzaldehyd-benzylimid $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* **121**, 2385). — Blättchen (aus Alkohol oder Ligroin). F: 56° (I., P., *Soc.* **121**, 2385). — Ist gegen Wasser und verd. Alkalien beständig; wird durch verd. Mineralsäuren in die Ausgangsstoffe zerlegt (I., P., *Soc.* **121**, 2385). Reagiert mit Benzyliden-[3-nitro-benzylamin] und Benzyliden-[4-nitro-benzylamin] analog der vorangehenden Verbindung (I., P., *Soc.* **121**, 2803).

2-Chlor-benzaldoxim-N-benzyläther, N-Benzyl-2-chlor-isobenzaldoxim $C_{14}H_{12}ONCl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(:O):CH\cdot C_6H_4Cl$ s. H **27**, 28; E II **1**, 941.

4-Nitro-benzaldoxim-N-benzyläther, N-Benzyl-4-nitro-isobenzaldoxim $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(:O):CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (H **27**, 31). *B.* Neben wenig 4-Nitro-β-benzaldoxim-O-benzyläther (E II **7**, 200) beim Kochen von 4-Nitro-β-benzaldoxim mit Benzylchlorid in Natriumäthylat-Lösung (BRADY, MCHUGH, *Soc.* **125**, 553 Anm.).

Acetophenon-benzylimid $C_{15}H_{15}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:C(CH_3)C_6H_5$ (H 1041). F: 44,5° (REDDELIEN, *B.* **53**, 338), 45° (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 294). — Liefert beim Erhitzen in Gegenwart von Benzylamin-hydrochlorid auf 180° 2.4.6-Triphenyl-pyridin, Dibenzylamin und andere Produkte (R.). Bei der Einw. von Natrium auf die Lösung in Äther erhält man eine kirschrote Lösung einer Dinatriumverbindung, die beim Behandeln mit Alkohol Benzyl-dl-α-phenäthyl-amin gibt (SCH., B.).

Zimtaldoxim-N-benzyläther, N-Benzyl-isozimtaldoxim $C_{16}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(:O):CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ (H **27**, 48). *B.* Aus β-Zimtaldoxim (E II **7**, 278) und Benzylchlorid in siedender alkoholischer Natronlauge (BRADY, THOMAS, *Soc.* **121**, 2107). — F: 130°.

Benzophenon-benzylimid $C_{20}H_{17}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:C(C_6H_5)_2$ (H 1041). *B.* Aus Benzophenonchlorid und Benzylamin (vgl. H 1041) in wasserfreiem Pyridin (SOMMELET, *C. r.* **184**, 1339, 1500). Durch Erhitzen von Benzophenon mit Benzylamin und wenig verd. Bromwasserstoffsäure auf 180° (REDDELIEN, *B.* **53**, 337). — F: 60—61° (R.), 61—62° (S.). Schwer löslich in kaltem Alkohol; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos (R.). — Wird durch verd. Mineralsäuren in Benzophenon und Benzylamin gespalten (R.). Gibt mit Methyljodid ein Jodmethylat, das beim Kochen mit 90%igem Alkohol in Benzophenon und Methylbenzylamin zerfällt (S.).

Benzophenonoxim-N-benzyläther, N-Benzyl-benzophenonisoxim $C_{20}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(:O):C(C_6H_5)_2$ (E I 456). *B.* Neben Benzaldoxim-N-benzhydryläther bei der Oxydation von N-Benzyl-N-benzhydryl-hydroxylamin mit gelbem Quecksilberoxyd in Chloroform, zuletzt auf dem Wasserbad (ALESSANDRI, *G.* **51** I, 81, 85). — F: 119—120°.

Toluchinon-benzylimid-(1)-oxim-(4) bzw. **5-Nitroso-2-benzylamino-toluol** $C_{14}H_{14}ON_2$, Formel I bzw. II (H 1042). *B.* Beim Erwärmen von N-Nitroso-N-o-tolyl-benzylamin (S. 573)

I. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:\langle\rangle:N\cdot OH$ (mit CH_3 am Ring) II. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot\langle\rangle\cdot NO$ (mit CH_3 am Ring)

mit alkoh. Salzsäure auf dem Wasserbad (COHEN, CRABTREE, *Soc.* **119**, 2067). — Gibt beim Kochen mit 2-Amino-4-dimethylamino-toluol in wäßrig-alkoholischer Salzsäure 3-Amino-6-benzylamino-2.7-dimethyl-phenazin-chlormethylat-(10) (?).

Phenyldibenzoylmethan-mono-benzylimid bzw. **α'-Benzylamino-α-benzoyl-stilben, Benzyl-[α.β-diphenyl-β-benzoyl-vinyl]-amin** $C_{28}H_{23}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$ bzw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α'-Methylenamino-α-benzoyl-stilben und Phenylmagnesiumbromid in Äther (KOHLER, BLATT, *Am. Soc.* **50**, 1225; vgl. K., RICHTMYER, *Am. Soc.* **50**, 3096). — Krystalle (aus Methanol). F: 134°. — Gibt bei der Ozonspaltung in Tetrachlorkohlenstoff unter anderem Benzil. Liefert beim Erwärmen mit konz. Salzsäure und Methanol Phenyldibenzoylmethan und Benzylamin.

Benzylanilino-aceton $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Benzylanilin mit Chloraceton im Rohr auf 100° (BAUER, BÜHLER, *Ar.* **1924**, 131). — Gelbes Öl. Siedet bei 320—334°. — Zersetzt sich bei längerem Erhitzen oder wiederholtem Destillieren. Liefert beim Kochen mit Phosphorpentoxyd in Xylol N-Benzyl-skatol. — $C_{16}H_{17}ON + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 193°.

Anisylidenbenzylamin, Anisaldehyd-benzylimid $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (H 1043). Prismen (aus Ligroin). F: 42° (INGOLD, SHOPPEE, *Soc.* **1929**, 1202). — Wandelt sich beim Erwärmen mit ca. 1,5n-Natriumäthylat-Lösung auf 85° zu ca. 21% in Benzyliden-[4-methoxy-benzylamin] um; das Gleichgewicht wird auch von Benzyliden-[4-methoxy-benzylamin] aus erreicht.

3-Brom-4-methoxy-benzaldoxim-N-benzyläther, 3-Brom-anisaldoxim-N-benzyläther $C_{15}H_{14}O_2NBr = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(:O):CH\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 3-Brom-4-methoxy-β-benzaldoxims (E II 8, 75) und Benzylchlorid in Alkohol bei Raumtemperatur (BRADY, MANJUNATH, *Soc.* **125**, 1064). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 151°.

3-Nitro-4-methoxy-benzaldoxim-N-benzyläther, 3-Nitro-anisaldoxim-N-benzyläther, N-Benzyl-3-nitro-isoanisaldoxim $C_{15}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(:O):CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$ s. H **27**, 107.

[2-Oxy-3-methoxy-benzyliden]-benzylamin, o-Vanillin-benzylimid $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus o-Vanillin und Benzylamin in Alkohol (PICHON, *Bl.* [4] **45**, 533). — Goldgelbe Krystalle. F: 61,5°. Löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform. — Wird durch Säuren und Alkalien zersetzt. — $Cu(C_{15}H_{14}O_2N)_2$. Grünschwarze Krystalle (aus Chloroform). F: 211°. [HOMANN]

Kupplungsprodukte aus Benzylamin und acyclischen sowie isocyclischen Mono- und Polycarbonsäuren.

Ameisensäure-phenylbenzylamid, N-Benzyl-formanilid $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CHO$ (H 1043). D_4^{55}: 1,100; Viscosität bei 55°: 0,1163 g/cmsec (MCBAIN, HARVEY, SMITH, *J. phys. Chem.* **30**, 314). Druckabhängigkeit der Viscosität bei 25°: McB., *J. phys. Chem.* **30**, 244. Einfluß von Nitrocellulose auf die Krystallisationsgeschwindigkeit: KING, *Trans. Faraday Soc.* **24**, 460; *C.* **1928** II, 1966.

Essigsäure-benzylamid, N-Benzyl-acetamid, Acetylbenzylamin $C_9H_{11}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 1044; E I 457). *B.* Durch Erhitzen von Benzylbromid mit 4 Mol Acetamid auf 200—220° (vgl. H 1044) (ERICKSON, *B.* **59**, 2667; NICHOLAS, E., *Am. Soc.* **48**, 2175). Durch Hydrierung eines Gemisches aus Benzonitril und Acetanhydrid bei Gegenwart von Platinoxyd (CAROTHERS, JONES, *Am. Soc.* **47**, 3056). Das p-toluolsulfonsaure Salz entsteht beim Aufbewahren von Methylbenzylketoxim-p-toluolsulfonat (E II **11**, 64) an feuchter Luft (NEBER, v. FRIEDOLSHEIM, *A.* **449**, 123). — F: 61° (E.; NI., E.), 60,4—61,4° (C., J.). Kp_2: 157° (E.; NI., E.). 1 g Acetylbenzylamin löst sich in 5 cm³ ca. 4n-Salzsäure (C., J., *Am. Soc.* **47**, 3054 Anm.). — Gibt beim Erwärmen mit 3 Mol Phosphorpentachlorid in wenig Benzol Dichloressigsäure-benzylimid-chlorid (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 146). Liefert beim Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,5) bei 0° hauptsächlich Acetyl-[3-nitro-benzylamin] und etwas Acetyl-[4-nitro-benzylamin] (GOSS, INGOLD, WILSON, *Soc.* **1926**, 2459; vgl. HOLMES, I., *Soc.* **127**, 1818). Wird beim Kochen mit konz. Salzsäure leicht, beim Kochen mit 40%iger Natronlauge nur schwer verseift (C., J., *Am. Soc.* **47**, 3052 Anm.). — p-Toluolsulfonsaures Salz $C_9H_{11}ON + C_7H_8O_3S$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 81—82° (NE., v. F.).

Chloressigsäure-benzylamid, Chloracetyl-benzylamin $C_9H_{10}ONCl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$ (E I 457). Liefert beim Erwärmen mit 2 Mol Phosphorpentachlorid in wenig Benzol Dichloressigsäure-benzylimid-chlorid, mit 3 Mol Phosphorpentachlorid Trichloressigsäure-benzylimid-chlorid (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 142). Einw. von Phosphorpentabromid: v. B., J., M.

Dichloressigsäure-benzylamid, Dichloracetyl-benzylamin $C_9H_9ONCl_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CHCl_2$ (E I 457). *B.* Durch Eintragen einer äther. Lösung von Dichloracetylchlorid in ein Gemisch aus Benzylamin und konz. Natronlauge bei —5° bis —10° (MCKIE, *Soc.* **123**, 2214). Beim Behandeln von Dichloressigsäure-benzylimid-chlorid mit Wasser (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **345**, 143). — F: 96,2° (McK.). Schmelzdiagramm der binären Systeme mit Chlorbromessigsäure-benzylamid und mit Chlorjodessigsäure-benzylamid: McK., *Soc.* **123**, 2216; **125**, 1077.

Trichloressigsäure-benzylamid, Trichloracetyl-benzylamin $C_9H_8ONCl_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CCl_3$. *B.* Beim Behandeln von Trichloressigsäure-benzylimid-chlorid mit Wasser (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 143). — Krystalle (aus Methanol). F: 90—91°.

Chlorbromessigsäure-benzylamid, Chlorbromacetyl-benzylamin $C_9H_9ONClBr = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CHClBr$. *B.* Entsteht analog Dichloressigsäure-benzylamid (S. 558) aus Chlorbromacetylchlorid und Benzylamin (McKie, *Soc.* **123**, 2214). — F: 105°. Schmelzdiagramm der binären Systeme mit Dichloressigsäure-benzylamid und mit Chlorjodessigsäure-benzylamid: McK., *Soc.* **123**, 2216; **125**, 1077.

Chlorjodessigsäure-benzylamid, Chlorjodacetyl-benzylamin $C_9H_9ONClI = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CHClI$. *B.* Aus Chlorjodacetylchlorid und Benzylamin (McKie, *Soc.* **125**, 1076). — F: 120,5°. Schmelzdiagramm der binären Systeme mit Dichloressigsäure-benzylamid und Chlorbromessigsäure-benzylamid: McK.

Thioessigsäure-benzylamid, N-Benzyl-thioacetamid, Thioacetyl-benzylamin $C_9H_{11}NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von α-Thiomalonsäure-α-benzylamid (S. 562) (Worrall, *Am. Soc.* **50**, 1459). — Nadeln. F: 62—63°. Schmeckt bitter.

Essigsäure-methylbenzylamid, Methyl-acetyl-benzylamin $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Methylbenzylamin mit Acetanhydrid (Holmes, Ingold, *Soc.* **127**, 1818). — Würfel (aus Äther + Petroläther). F: 41—43° (H., I.). Kp_{16}: 155° (H., I.); Kp_1: 143° (Goss, Ingold, Wilson, *Soc.* **1926**, 2460). Löslich in kalter 3%iger Salzsäure (H., I.). — Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) bei 0° N-Methyl-N-[4-nitro-benzyl]-acetamid und geringe Mengen N-Methyl-N-[3-nitro-benzyl]-acetamid (G., I., W.; vgl. H., I.).

Essigsäure-dibenzylamid, N.N-Dibenzyl-acetamid, Acetyl-dibenzylamin $C_{16}H_{17}ON = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Dibenzylamin bei kurzem Kochen mit Acetanhydrid (Holmes, Ingold, *Soc.* **127**, 1819; Goss, I., Wilson, *Soc.* **1926**, 2460) oder beim Behandeln mit Acetylchlorid in Natronlauge (Short, Smith, *Soc.* **121**, 1806) oder in Pyridin (H., I.). — F: 93° (Sh., Sm.). Kp_3: 194—195° (G., I., W.). Leicht löslich in konz. Salzsäure, schwer in verd. Säuren (H., I.). — Liefert beim Nitrieren mit 95%iger Salpetersäure bei —5° bis 0° 45% Acetyl-[4.4'-dinitro-dibenzylamin], 20% Acetyl-[3.3'-dinitro-dibenzylamin] und 3% Acetyl-[2.2'-dinitro-dibenzylamin]; bei kurzem Kochen mit 70%iger Salpetersäure erhält man 20% Acetyl-[4.4'-dinitro-dibenzylamin] und 55% Acetyl-[3.3'-dinitro-dibenzylamin] (H., I.). Wird beim Kochen mit 20%iger Salzsäure verseift (H., I.).

Diacetyl-benzylamin, N-Benzyl-diacetamid $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Neben anderen Produkten bei 3-tägigem Kochen von Benzylamin mit Acetanhydrid (Holmes, Ingold, *Soc.* **127**, 1820). — Ziemlich viscoses Öl. Kp_{30}: 176—178° (H., Ingold). — Liefert bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,5) unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch vorwiegend Diacetyl-[4-nitro-benzylamin] und wenig Diacetyl-[2-nitro-benzylamin] (nachgewiesen durch Oxydation zu Nitrobenzoesäuren bzw. Nitrobenzaldehyden) (Ing, Robinson, *Soc.* **1926**, 1662; vgl. H., Ingold). Beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,5) in Acetanhydrid bei —14° bis —10° erhält man hauptsächlich Diacetyl-[4-nitro-benzylamin] neben wenig Diacetyl-[3-nitro-benzylamin] und anderen Produkten (Goss, Ingold, Wilson, *Soc.* **1926**, 2461). Wird bei längerem Kochen mit 20%iger Salzsäure verseift (H., Ingold).

Dichloressigsäure-benzylimid-chlorid, N-Benzyl-dichloracetimid-chlorid $C_9H_8NCl_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N{:}CCl \cdot CHCl_2$. *B.* Durch Erwärmen von Essigsäure-benzylamid mit 3 Mol Phosphorpentachlorid in Benzol oder von Chloressigsäure-benzylamid mit 2 Mol Phosphorpentachlorid in Benzol (v. Braun, Jostes, Münch, *A.* **453**, 142, 146). — Stechend riechendes Öl. Kp_{15}: 144—147°. — Gibt beim Behandeln mit Wasser Dichloressigsäure-benzylamid.

Trichloressigsäure-benzylimid-chlorid, N-Benzyl-trichloracetimid-chlorid $C_9H_7NCl_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N{:}CCl \cdot CCl_3$. *B.* Durch Erwärmen von Chloressigsäure-benzylamid mit 3 Mol Phosphorpentachlorid in Benzol (v. Braun, Jostes, Münch, *A.* **453**, 143). — Hellgelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp_{11}: 148—153°.

Undecylensäure-benzylamid $C_{18}H_{27}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_8 \cdot CH{:}CH_2$. *B.* Aus Undecylensäure-chlorid und Benzylamin-hydrochlorid in Sodalösung (Ott, Zimmermann, *A.* **425**, 333). — Gelbe, wachsartige Masse. Riecht nach Aprikosen. F: 51—52°.

Chaulmoograsäure-benzylamid $C_{25}H_{39}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{12} \cdot CH\langle{CH:CH \atop CH_2 \cdot CH_2}$. *B.* Beim Erhitzen von Chaulmoograsäure-amid mit Benzylchlorid, Natriumacetat und Kupferpulver auf ca. 125° (de Santos, West, *Philippine J. Sci.* **38**, 448; *C.* **1929** II, 1284). — Krystalle (aus Methanol). F: 92,7—95,8°. Schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Petroläther und Xylol, löslich in anderen Lösungsmitteln.

N-Benzyl-benzamidin $C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C({:}NH) \cdot C_6H_5$ bzw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N{:}C(NH_2) \cdot C_6H_5$ (H 1045). Zur Bildung aus Benziminoäthyläther-hydrochlorid und Benzylamin (vgl. H 1045) vgl. a. Pyman, *Soc.* **123**, 3373. — F: 77—78° (korr.). — Liefert bei der Einw. von überschüssigem Methyljodid N.N'-Dimethyl-N-benzyl-benzamidin als Hauptprodukt neben geringeren

Mengen N-Methyl-N'-benzyl-benzamidin und N-Methyl-N-benzyl-benzamidin (Py., *Soc.* **123**, 3361, 3373). — Hydrochlorid. F: 227—229° (korr.). — Pikrat $C_{14}H_{14}N_2+C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 169—170° (korr.).

N-Methyl-N'-benzyl-benzamidin $C_{15}H_{16}N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(C_6H_5):N\cdot CH_3$ bzw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:C(C_6H_5)\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Äther). F: 71° bis 73° (korr.) (Pyman, *Soc.* **123**, 3374). Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Äther, fast unlöslich in Wasser und Petroläther. — Gibt bei der Reduktion mit 2,5%igem Natriumamalgam in warmem Alkohol Methylamin und Dibenzylamin. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit 20%iger Natronlauge. — Pikrat $C_{15}H_{16}N_2+C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 118—122° (korr.).

N-Phenyl-N'-benzyl-benzamidin $C_{20}H_{18}N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(C_6H_5):N\cdot C_6H_5$ bzw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:C(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$ (H 1045). *B.* Bei der Einw. von mindestens 2 Mol Kaliumamid auf Benzylidenanilin in flüssigem Ammoniak bei Raumtemperatur (Strain, *Am. Soc.* **50**, 2220). — F: 100° (korr.) (Pyman, *Soc.* **123**, 3368). — Liefert bei 2-tägigem Aufbewahren mit ca. 2 Tln. Methyljodid ca. 89% N-Methyl-N-phenyl-N'-benzyl-benzamidin und 2,5% N-Methyl-N'-phenyl-N-benzyl-benzamidin (P., *Soc.* **123**, 3361, 3368; vgl. Beckmann, Fellrath, *A.* **273** [1893], 5; Lander, *Soc.* **83** [1903], 327).

N-p-Tolyl-N'-benzyl-benzamidin $C_{21}H_{20}N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(C_6H_5):N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bzw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:C(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von mindestens 2 Mol Kaliumamid auf Benzyliden-p-toluidin in flüssigem Ammoniak bei Raumtemperatur (Strain, *Am. Soc.* **50**, 2220). Durch Umsetzung von Benzoesäure-p-tolylimid-chlorid mit Benzylamin (St., *Am. Soc.* **50**, 2221). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 127—127,5°. Leicht löslich in Äther und Benzol, löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser.

Thiobenzoesäure-benzylamid, N-Benzyl-thiobenzamid $C_{14}H_{13}NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt 1 Mol Benzylamin mit 1 Atom Schwefel 1 Stde. auf 130—140° und anschließend auf 200° oder mehrere Stunden im Rohr auf 180° (Levi, *G.* **59**, 548). Aus N-Benzyl-benzamid und Phosphorpentasulfid (L., *G.* **59**, 549). — Citronengelbe Krystalle (aus Ligroin). F: 86°. Unlöslich in verd. Alkalilaugen. — Gibt bei der Kalischmelze Benzylamin.

Benzoesäure-methylbenzylamid, N-Methyl-N-benzyl-benzamid, Methyl-benzoyl-benzylamin $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$ (H 1046). Krystalle. F: 44° (v. Braun, Weismantel, *B.* **55**, 3167). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 110° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Wasser N-Methyl-benzamid.

N-Methyl-N-benzyl-benzamidin $C_{15}H_{16}N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C(:NH)\cdot C_6H_5$. *B.* Neben N-Methyl-N'-benzyl-benzamidin und N.N'-Dimethyl-N-benzyl-benzamidin (Hauptprodukt) bei der Einw. von Methyljodid auf N-Benzyl-benzamidin (Pyman, *Soc.* **123**, 3361, 3373). — Wird von Natriumamalgam in alkoh. Lösung nur langsam angegriffen. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit 20%iger Natronlauge. — Hydrochlorid $C_{15}H_{16}N_2+HCl+{}^1/_2H_2O$. Prismen (aus verd. Salzsäure). F: 179—180° (korr.). Leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_{15}H_{16}N_2+C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 156—158° (korr.).

N.N'-Dimethyl-N-benzyl-benzamidin $C_{16}H_{18}N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C(C_6H_5):N\cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Pikrat $C_{16}H_{18}N_2+C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 119—120° (korr.) (Pyman, *Soc.* **123**, 3375).

N-Methyl-N'-phenyl-N-benzyl-benzamidin $C_{21}H_{20}N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C(C_6H_5):N\cdot C_6H_5$ (H 1046). F: 63—65° (korr.) (Pyman, *Soc.* **123**, 3369). — Hydrochlorid. F: 206—207° (korr.).

Benzoesäure-phenylbenzylamid, N-Benzyl-benzanilid, Benzyl-benzoyl-anilin, $C_{20}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$ (H 1046). *B.* Aus Benzylanilin und Benzoylchlorid in Sodalösung (Rivier, Schalch, *Helv.* **6**, 609). — F: 105° (Peacock, *Soc.* **125**, 1979).

Benzoylderivat des N-Benzyl-2-chlor-anilins $C_{20}H_{16}ONCl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_4Cl)\cdot CO\cdot C_6H_5$. F: 111° (Peacock, *Soc.* **125**, 1979).

Benzoylderivat des N-Benzyl-4-chlor-anilins $C_{20}H_{16}ONCl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_4Cl)\cdot CO\cdot C_6H_5$. F: 138° (Peacock, *Soc.* **125**, 1979).

Benzoylderivat des N-Benzyl-2.5-dichlor-anilins $C_{20}H_{15}ONCl_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_3Cl_2)\cdot CO\cdot C_6H_5$. F: 69° (Peacock, *Soc.* **125**, 1979).

Thiobenzoesäure-phenylbenzylamid, N-Benzyl-thiobenzanilid $C_{20}H_{17}NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CS\cdot C_6H_5$. *B.* Bei kurzem Kochen von N-Benzyl-benzanilid mit Phosphorpentasulfid in Schwefelkohlenstoff (Rivier, Schalch, *Helv.* **6**, 609). — Gelbe Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 121—122°. — Gibt bei der Einw. von konz. Schwefelsäure Benzanilid und andere Produkte.

Benzoesäure-[o-tolyl-benzylamid], Benzyl-benzoyl-o-toluidin $C_{21}H_{19}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. F: 65° (Peacock, *Soc.* **125**, 1979).

Benzoesäure-[p-tolyl-benzylamid], Benzyl-benzoyl-p-toluidin $C_{21}H_{19}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$ (vgl. H 1046). F: 127° (Peacock, *Soc.* **125**, 1979).

N-Methyl-N-phenyl-N'-benzyl-benzamidin $C_{21}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ (H 1047). Zur Bildung aus N-Phenyl-N'-benzyl-benzamidin und Methyljodid vgl. PYMAN, *Soc.* **123**, 3361, 3368. — Hydrojodid. Krystalle (aus Methanol). F: 232—233° (korr.).

N.N'-Dibenzyl-benzamidin $C_{21}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(C_6H_5):N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Benzylazid in p-Xylol im Glasautoklaven auf 170—180° (CURTIUS, EHRHART, *B.* **55**, 1566). — Krystalle (aus Alkohol). F: 106°. Sehr schwer löslich in Benzol und Toluol, leicht in heißem Alkohol und Wasser. — Wird durch Barytwasser im Rohr bei 120° verseift. — Sulfat $C_{21}H_{20}N_2 + H_2SO_4$. Tafeln (aus Wasser). F: 233°. — Pikrat $C_{21}H_{20}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Prismen. F: 254° (Zers.). — Acetat. Tafeln. F: 299° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol.

N-Benzolsulfonyl-N-phenyl-N'-benzyl-benzamidin $C_{26}H_{22}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot N(C_6H_5) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Phenyl-N'-benzyl-benzamidin und Benzolsulfochlorid in alkal. Lösung (STRAIN, *Am. Soc.* **50**, 2221). — Krystalle. F: 148°. Unlöslich in Alkalilaugen.

Phenylessigsäure-benzylamid, N-Benzyl-phenylacetamid, Phenacetylbenzylamin $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (E I 458). *B.* Neben Phenylacetamid beim Behandeln von Phenylessigsäure-benzylester mit Natriumamid in Äther oder Benzol bei Raumtemperatur und Versetzen des Reaktionsgemisches mit Benzylchlorid (RAMART, HALLER, *C. r.* **178**, 1585).

N-Benzyl-phenacetamidin $C_{15}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ bzw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N:C(NH_2) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Das Benzolsulfonat entsteht neben anderen Produkten beim Schütteln von Dibenzylketoxim-benzolsulfonat (E II **11**, 28) mit alkoh. Ammoniak (NEBER, UBER, *A.* **467**, 69). — Krystalle (aus Essigester). F: 93°. — Benzolsulfonat. F: 127—130°.

N.N'-Dibenzyl-phenacetamidin $C_{22}H_{22}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(:N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenacetimino-äthyläther-hydrochlorid und Benzylamin (NEBER, UBER, *A.* **467**, 57, 70). — Nadeln (aus Essigester). F: 100°.

Oxalsäure-bis-benzylamid, N.N'-Dibenzyl-oxamid $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (H 1048). *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von Benzylamin mit Semioxamazid auf 175—180° (WILSON, PICKERING, *Soc.* **125**, 1154).

Malonsäure-mono-benzylamid, N-Benzyl-malonamidsäure $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Malonsäure-äthylester-benzylamid mit kalter Kalilauge (AGFA, D.R.P. 408716; *C.* **1925** I, 1806; *Frdl.* **14**, 1429). — Nadeln. F: 86—87°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser, schwer in Petroläther.

Malonsäure-äthylester-benzylamid $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Neben N.N'-Dibenzyl-malonamid beim Erhitzen von Benzylamin mit überschüssigem Malonester auf 170° (AGFA, D.R.P. 408716; *C.* **1925** I, 1806; *Frdl.* **14**, 1429). — Nicht rein erhalten. Öl. — Geht beim Erwärmen oder Destillieren oder Behandeln mit Lösungsmitteln in N.N'-Dibenzyl-malonamid über.

Malonsäure-p-toluidid-benzylamid, N-p-Tolyl-N'-benzyl-malonamid $C_{17}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Malonsäure-äthylester-p-toluidid und Benzylamin im Rohr bei 120° (WEST, *Soc.* **127**, 751). — Nadeln (aus Alkohol). F: 188°. — Gibt mit 1 Mol Brom in heißem Eisessig Brommalonsäure-p-toluidid-benzylamid.

Malonsäure-bis-benzylamid, N.N'-Dibenzyl-malonamid $C_{17}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Bei 20-stdg. Kochen von Malonsäure-diäthylester mit 2 Mol Benzylamin (BACKES, WEST, WHITELEY, *Soc.* **119**, 370; vgl. AGFA, D.R.P. 408716; *C.* **1925** I, 1806; *Frdl.* **14**, 1429). — Tafeln. F: 142° (B., W., WH.), 134—135° (AGFA). Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwer in Essigester, Aceton, Benzol und Wasser, unlöslich in Äther (B., W., WH.). — Liefert mit 1 Mol Brom in heißem Eisessig Brommalonsäure-bis-benzylamid, mit überschüssigem Brom in siedendem Tetrachlorkohlenstoff vorwiegend Dibrommalonsäure-bis-benzylamid (B., W., WH.). Gibt mit Schwefeldichlorid SCl_2 in Benzol eine Verbindung $C_{17}H_{16}O_2N_2Cl_2S$ (Krystalle aus Benzol; F: 149—150°; löslich in Eisessig, Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform), die sich beim Aufbewahren unter Rückbildung von Malonsäure-bis-benzylamid zersetzt (NAIK, JADHAV, *J. indian chem. Soc.* **3**, 271; *C.* **1927** I, 1456). Bei der Einw. von Dischwefeldichlorid S_2Cl_2 auf Malonsäure-bis-benzylamid in siedendem Benzol entsteht „Dithiomesoxodibenzylamid" $C_{17}H_{16}O_2N_2S_2$ $[(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO)_2C(S_2)]$ (?); Krystalle aus Alkohol; F: 204°] (NAIK, *Soc.* **119**, 384).

Malonsäure-benzylamid-nitril, Cyanacetyl-benzylamin $C_{10}H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$ (H 1048). Nadeln (aus Benzol). F: 120° (NAIK, BHAT, *J. indian chem. Soc.* **4**, 550; *C.* **1928** I, 1759). Sehr schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Petroläther und Äther, löslich in Schwefelkohlenstoff und heißem Wasser, leicht löslich in anderen Lösungsmitteln (N., BH.). — Liefert beim Behandeln mit überschüssiger Chlorsulfonsäure in Chloroform Disulfocyanessigsäure-benzylamid (S. 570) (NAIK, AMIN, *J. indian chem. Soc.* **5**, 583; *C.* **1929** I, 994).

Brommalonsäure-p-toluidid-benzylamid $C_{17}H_{17}O_2N_2Br = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Malonsäure-p-toluidid-benzylamid und 1 Mol Brom in heißem Eisessig (WEST, *Soc.* **127**, 751). — Nadeln (aus Alkohol). F: 167°. — Geschwindigkeit der Reaktion mit Kaliumjodid und Essigsäure in Methanol bei 25° und 30,2°: W., *Soc.* **127**, 753.

Brommalonsäure-bis-benzylamid $C_{17}H_{17}O_2N_2Br = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Malonsäure-bis-benzylamid und 1 Mol Brom in heißem Eisessig (BACKES, WEST, WHITELEY, *Soc.* **119**, 370). — Nadeln. F: 167°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Essigester, Aceton und Chloroform, schwer in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Ligroin. — Liefert bei der Behandlung mit Kaliumjodid in Eisessig Malonsäure-bis-benzylamid (B., WEST, WH., *Soc.* **119**, 359, 360).

Dibrommalonsäure-bis-benzylamid $C_{17}H_{16}O_2N_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CBr_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dibrommalonylchlorid und Benzylamin (BACKES, WEST, WHITELEY, *Soc.* **119**, 371). Aus Malonsäure-bis-benzylamid und überschüssigem Brom in siedendem Tetrachlorkohlenstoff, neben Brommalonsäure-bis-benzylamid (B., W., WH.). — Prismen. F: 128°. Der Schmelzpunkt wird durch beigemischtes Brommalonsäure-bis-benzylamid erhöht. Schwer löslich in Äther und Petroläther, löslich in Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin, leicht löslich in anderen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Behandlung mit Kaliumjodid in Eisessig Malonsäure-bis-benzylamid (B., W., WH., *Soc.* **119**, 359).

α-Thiomalonsäure-α-benzylamid $C_{10}H_{11}O_2NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Natriummalonester mit Benzylsenföl in Äther und Behandeln des Reaktionsprodukts mit kalter Natronlauge (WORRALL, *Am. Soc.* **50**, 1458). — Bitter schmeckende Tafeln (aus Wasser). F: 95—96° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und in Alkalilaugen. — Geht beim Erhitzen in Thioessigsäure-benzylamid über. Gibt mit Silbernitrat Silbersulfid.

Malonsäure-bis-dibenzylamid, N.N.N'.N'-Tetrabenzyl-malonamid $C_{31}H_{30}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. Gibt in Chloroform-Lösung mit Chlor je nach den Mengenverhältnissen Chlormalonsäure-bis-dibenzylamid oder Dichlormalonsäure-bis-dibenzylamid, mit Brom nur Brommalonsäure-bis-dibenzylamid (WEST, *Soc.* **121**, 2197, 2200).

Chlormalonsäure-bis-dibenzylamid $C_{31}H_{29}O_2N_2Cl = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot CO \cdot CHCl \cdot CO \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Malonsäure-bis-dibenzylamid und 1 Mol Chlor in Chloroform (WEST, *Soc.* **121**, 2200). — Nadeln (aus Alkohol). F: 119°. — Liefert mit überschüssigem Chlor Dichlormalonsäure-bis-dibenzylamid; reagiert nicht mit Brom.

Dichlormalonsäure-bis-dibenzylamid $C_{31}H_{28}O_2N_2Cl_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot CO \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Malonsäure-, Chlormalonsäure- oder Brommalonsäure-bis-benzylamid und überschüssigem Chlor in Chloroform (WEST, *Soc.* **121**, 2200, 2201). — Prismen (aus Alkohol). F: 138°.

Brommalonsäure-bis-dibenzylamid $C_{31}H_{29}O_2N_2Br = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot CO \cdot CHBr \cdot CO \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Malonsäure-bis-dibenzylamid und Brom in Chloroform (WEST, *Soc.* **121**, 2197, 2200). — Prismen (aus Alkohol). F: 137°. — Liefert mit überschüssigem Chlor Dichlormalonsäure-bis-dibenzylamid; reagiert nicht mit Brom.

Methylmalonsäure-bis-benzylamid, Isobernsteinsäure-bis-benzylamid $C_{18}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Methylmalonsäure-diäthylester und Benzylamin bei 150—160° (NAIK, BHAT, *J. indian chem. Soc.* **4**, 529; *C.* **1928** I, 1759). — Krystalle (aus Benzol). F: 142°. Schwer löslich in Wasser, Benzin, Schwefelkohlenstoff und Äther, leicht in anderen Lösungsmitteln.

[d-Camphersäure]-β-benzylamid $C_{17}H_{23}O_3N = \begin{matrix} H_2C \cdot C(CH_3)(CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \\ H_2C \text{———————} CH(CO_2H) \end{matrix} \Big\rangle C(CH_3)_2$. *B.* Bei 10-stdg. Kochen von [d-Camphersäure]-benzylimid (Syst. Nr. 3202) mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge (SINGH, BISWAS, *Soc.* **125**, 1897). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 149° (S., B.). $[M]_D^{28}$: +92° (Chloroform; c = 1,6), +93° (Methanol; c = 1,2); $[M]_D^{32}$: +100° (Alkohol; c = 3,3); $[M]_D^{31}$: +89° (Äther; c = 1,2); $[M]_D^{35}$: +97° (Aceton; c = 2); Rotationsdispersion in den genannten Lösungsmitteln: S., PURI, *Soc.* **1926**, 508.

Phthalsäure-mono-benzylamid, N-Benzyl-phthalamidsäure $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 1049). *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Kochen von N-Benzyl-phthalimid (vgl. H 1049) mit 10%iger Kalilauge (HOLMES, INGOLD, *Soc.* **127**, 1810). — Schmilzt bei 155° (H., I.). — Umwandlung in N-Benzyl-phthalimid (vgl. H 1049) erfolgt auch beim Erwärmen einer wäßr. Lösung des Magnesiumsalzes (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D.R.P. 381713; *C.* **1923** IV, 932; *Frdl.* **14**, 1289). Wird durch längeres Kochen mit 20%iger Salzsäure verseift (H., I.). — Pharmakologisches Verhalten und therapeutische Verwendung („Akineton"): H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 414. — Lithiumsalz. Nadeln (aus Alkohol). Etwas hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem absolutem Alkohol (H.-L. & Co., D.R.P. 381713). — Natriumsalz. Hygroskopische Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser und verd. Alkohol (H.-L. & Co., D.R.P.

381713). — Magnesiumsalz. Tafeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (H.-L. & Co., D.R.P. 381713). — Calciumsalz $Ca(C_{15}H_{12}O_3N)_2$. Nadeln (aus Kalkwasser). Schwer löslich in kaltem Wasser (H.-L. & Co., D.R.P. 401076; *C.* **1925** I, 297; *Frdl.* **14**, 1290).

Kupplungsprodukte aus Benzylamin und Kohlensäure.

Benzylcarbamidsäure $C_8H_9O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2H$ (H 1049; E I 458). Das Dimethylaminsalz liefert beim Erhitzen im Rohr auf 140—150° N.N-Dimethyl-N'-benzyl-harnstoff; analog verhält sich das Diäthylaminsalz (WERNER, *Soc.* **117**, 1051).

Benzylcarbamidsäure - methylester $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 1049). F: 62—64° (BAKER, *Soc.* **1927**, 567). — Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,442) bei 0° 4-Nitro-benzylcarbamidsäure-methylester und wenig 3-Nitro-benzylcarbamidsäure-methylester.

Benzylcarbamidsäure - äthylester, Benzylurethan $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 1049). Zur Bildung aus Benzylamin und Chlorameisensäure-äthylester vgl. BASTERFIELD, WOODS, WRIGHT, *Am. Soc.* **48**, 2372. — Kp: 230° (unter geringer Zersetzung).

Benzylcarbamidsäure - [β - chlor - äthylester] $C_{10}H_{12}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Benzylamin und Chlorameisensäure-[β-chlor-äthylester] in Benzol (SCHOTTE, PRIEWE, ROESCHEISEN, *H.* **174**, 143; Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 442413; *C.* **1927** II, 636; *Frdl.* **15**, 1703). — Erstarrt bei Raumtemperatur krystallinisch. $Kp_{0,8}$: 158°; Kp_{15}: 218—220°.

Benzylharnstoff $C_8H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (H 1050; E I 459). *B.* Durch Kochen von Benzylamin mit Harnstoff in Wasser (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **45**, 1819). — F: 146,6°. — Die Zersetzung unter Bildung von Ammoniak und N.N'-Dibenzyl-harnstoff (vgl. H 1050) erfolgt bereits bei 160—170°.

N.N-Dimethyl-N'-benzyl-harnstoff $C_{10}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von benzylcarbamidsaurem Dimethylamin im Rohr auf 140—150° (WERNER, *Soc.* **117**, 1051). Aus Benzylisocyanat und Dimethylamin (W.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 166°. Unlöslich.

N.N - Diäthyl - N'- benzyl - harnstoff $C_{12}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von benzylcarbamidsaurem Diäthylamin im Rohr auf 140—150° (WERNER, *Soc.* **117**, 1051). — Prismen. F: 169—170°.

N.N'-Dibenzyl-harnstoff $C_{15}H_{16}ON_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH)_2CO$ (H 1051; E I 459). *B.* Durch Erhitzen von Harnstoff mit 2 Mol Benzylamin auf 160—170° (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **45**, 1819).

N-Benzyl-N'-[α-brom-isovaleryl]-harnstoff $C_{13}H_{17}O_2N_2Br = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzylharnstoff und α-Brom-isovalerylbromid in Pyridin, erst unter Eiskühlung, dann auf dem Wasserbad (KAUFMANN, RITTER, *Ar.* **1929**, 224). — Blättchen (aus Alkohol). F: 134°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

Allophansäure-benzylamid, 1 - Benzyl - biuret $C_9H_{11}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Benzylamin mit 1-Nitro-biuret in Wasser (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **51**, 1804). — Mikroskopische Prismen (aus Wasser). F: 174,5—175°.

N - Benzyl - N'.N'' (oder N'.N') - dicarbäthoxy - guanidin $C_{14}H_{19}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(:N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ oder $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Bei der Einw. von Benzylamin auf S-Äthyl-N.N' (oder N.N)-dicarbäthoxy-isothioharnstoff (E II 3, 133) (SCHERING-KAHLBAUM A.G., D.R.P. 462996; *Frdl.* **16**, 3083). — Nadeln. F: 35°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser.

N - Benzyl - N'- guanyl - guanidin, 1 - Benzyl-biguanid $C_9H_{13}N_5 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ bzw. desmotrope Formen (H 1051). Abspaltung von Stickstoff bei der Einw. von Natriumhypobromit: CORDIER, *M.* **47**, 336.

Kohlensäure-benzylamid-hydrazid, 4-Benzyl-semicarbazid $C_8H_{11}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ (E I 459). *B.* Durch Spaltung von Aceton-[4-benzyl-semicarbazon] mit 1n-Salzsäure bei 50° (WILSON, HOPPER, CRAWFORD, *Soc.* **121**, 868). — Nadeln (aus Toluol). F: 111° (W., H., C.). Unlöslich in Petroläther, löslich in Wasser, Äther, Chloroform und in heißem Benzol und Toluol, sehr leicht löslich in Alkohol; die wäßr. Lösung reagiert neutral (W., H., C.). — Das Hydrochlorid liefert mit 1 Mol Benzoin in wäßr. Pyridin bei Raumtemperatur Benzoin-[4-benzyl-semicarbazon]; in wäßrig-alkoholischer Lösung erhält man je nach der Konzentration des Alkohols Benzoin-[4-benzyl-semicarbazon] und geringere Mengen Benzil-bis-[4-benzyl-semicarbazon] oder Benzil-bis-[4-benzyl-semicarbazon] und geringere Mengen Benzil-mono-[4-benzyl-semicarbazon] (HOPPER, *Soc.* **127**, 1285, 1286). — Hydrochlorid $C_8H_{11}ON_3 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 224—225° (W., H., C.). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

Aceton-[4-benzyl-semicarbazon] $C_{11}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen von Acetonsemicarbazon in etwas mehr als 1 Mol Benzylamin bei 180° (WILSON, HOPPER, CRAWFORD, *Soc.* **121**, 867). — Prismen (aus Alkohol). F: 113°. Mäßig löslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol, sehr leicht löslich in Benzol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos. — Liefert beim Erwärmen mit 1n-Salzsäure auf 50° 4-Benzyl-semicarbazid-hydrochlorid.

Benzaldehyd-[4-benzyl-semicarbazon] $C_{15}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd und 4-Benzyl-semicarbazid-hydrochlorid in Wasser (WILSON, HOPPER, CRAWFORD, *Soc.* **121**, 868). — Prismen (aus Alkohol). F: 139°.

Benzil-mono-[4-benzyl-semicarbazon] $C_{22}H_{19}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten beim Aufbewahren äquimolekularer Mengen 4-Benzyl-semicarbazid-hydrochlorid und Benzoin in ca. 83%igem Alkohol (HOPPER, *Soc.* **127**, 1286). — Tafeln. F: 198°. — Gibt beim Kochen mit Alkohol und Salzsäure Benzil.

Benzil-bis-[4-benzyl-semicarbazon] $C_{30}H_{28}O_2N_6 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(C_6H_5)—]_2$. *B.* Bei kurzem Kochen von Benzil mit überschüssigem 4-Benzyl-semicarbazid-hydrochlorid in Alkohol und anschließendem mehrstündigem Erwärmen auf 60° (HOPPER, *Soc.* **127**, 1286). Beim Erwärmen von Benzoin-[4-benzyl-semicarbazon] mit 4-Benzyl-semicarbazid-hydrochlorid in Alkohol auf 60° (H.). Neben anderen Produkten beim Aufbewahren von Benzoin mit 1 Mol 4-Benzyl-semicarbazid-hydrochlorid in 83%igem oder 90%igem Alkohol bei Raumtemperatur (H.). — Krystalle (aus Eisessig + Alkohol). F: 239—240°. Unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther, fast unlöslich in Alkohol und Benzol. — Gibt beim Erhitzen mit Eisessig und Salzsäure Benzil.

Benzoin-[4-benzyl-semicarbazon] $C_{22}H_{21}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Benzoin und 4-Benzyl-semicarbazid-hydrochlorid in ca. 90%igem Alkohol oder wasserhaltigem Pyridin bei Raumtemperatur (HOPPER, *Soc.* **127**, 1286). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115°. Leicht löslich in Chloroform und Alkohol, schwer in Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit 2 Mol 4-Benzyl-semicarbazid-hydrochlorid in verd. Alkohol auf 60° Benzil-bis-[4-benzyl-semicarbazon].

N'-Nitro-N-benzyl-guanidin $C_8H_{10}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot NO_2$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von Nitroguanidin mit einer 10%igen wäßrigen Lösung von Benzylamin auf 60—70° (DAVIS, LUCE, *Am. Soc.* **49**, 2304; D., ABRAMS, *Pr. am. Acad. Arts Sci.* **61**, 450; *C.* **1927** I, 2295). — Nadeln (aus Alkohol). F: 183,5°. Löst sich in ca. 1050 Tln. kaltem und in ca. 200 Tln. siedendem Wasser; schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther. — Wird durch konz. Schwefelsäure verkohlt.

Benzylthioharnstoff $C_8H_{10}N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ (H 1051). *B.* Beim Kochen von Benzylsenföl mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1703, 1705). — F: 164,5—165,5° (korr.).

N-Methyl-N'-benzyl-thioharnstoff $C_9H_{12}N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ (H 1052; E I 460). Liefert mit Chlorpikrin in Alkohol eine Verbindung $C_{17}H_{18}O_2N_3ClS$ (F: 176—177°) (RÂY, DAS, *Soc.* **121**, 328).

N.N-Dimethyl-N'-benzyl-thioharnstoff $C_{10}H_{14}N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot N(CH_3)_2$ (H 1052). *B.* Beim Kochen des Dimethylaminsalzes der Benzyldithiocarbamidsäure mit Alkohol (WERNER, *Soc.* **117**, 1051). — F: 95—96°.

N.N-Diäthyl-N'-benzyl-thioharnstoff $C_{12}H_{18}N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (WERNER, *Soc.* **117**, 1052). — Nadeln. F: 67°.

N-Allyl-N'-benzyl-thioharnstoff $C_{11}H_{14}N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ (H 1052). Liefert mit Chlorpikrin in Alkohol eine ölige Verbindung $C_{18}H_{20}O_2N_3ClS$ (RÂY, DAS, *Soc.* **121**, 327).

N-Phenyl-N'-benzyl-thioharnstoff $C_{14}H_{14}N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 1052). Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Äthylenbromid auf 110—130° 3-Phenyl-thiazolidon-(2)-benzylimid (Syst. Nr. 4271) (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 1987).

N.N'-Dibenzyl-thioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH)_2CS$ (H 1052). *B.* Beim Kochen von 2 Mol Benzylamin mit 1 Mol Thiophosgen in Wasser (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1705). — F: 147—148° (korr.) (D., G.), 146—147° (MAZUREWITSCH, *Bl.* [4] **41**, 660; Ж. **59**, 64). Sehr leicht löslich in Alkohol (D., G.). — Verharzt beim Erhitzen auf 220° (HERZOG, *Öst. Chemiker-Ztg.* **24**, 78; *C.* **1921** IV, 360). — Verhalten als Vulkanisationsbeschleuniger: NAUNTON, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 377 T, 380 T; *C.* **1927** I, 368.

N-[β-Oxy-äthyl]-N-phenyl-N'-benzyl-thioharnstoff $C_{16}H_{18}ON_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus N-[β-Oxy-äthyl]-anilin und Benzylsenföl in Alkohol oder ohne Lösungsmittel (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 1984). — Öl. — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure bis zur Lösung 3-Phenyl-thiazolidon-(2)-benzylimid (Syst. Nr. 4271).

4-Benzyl-thiosemicarbazid $C_8H_{11}N_3S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Benzylsenföl und Hydrazinhydrat in eiskalter alkoholischer Lösung (BAIRD, BURNS, WILSON, *Soc.* **1927**, 2531). Bei kurzem Kochen von 4-Benzyl-1-isopropyliden-thiosemicarbazid mit 6%iger Salzsäure (BA., BU., W.). — Blättchen (aus Benzol). F: 130°. Schwer löslich in Äther und Wasser, unlöslich in Petroläther. — Die wäßr. Lösung gibt mit Silbernitrat einen Niederschlag. — $C_8H_{11}N_3S + HCl$. Tafeln (aus Alkohol). F: 189° (Zers.). Löslich in warmem Wasser, unlöslich in Äther und Benzol.

Aceton-[4-benzyl-thiosemicarbazon] $C_{11}H_{15}N_3S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot N{:}C(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen Aceton-thiosemicarbazon und Benzylamin in Toluol auf 125—130° (BAIRD, BURNS, WILSON, *Soc.* **1927**, 2530). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol), Tafeln (aus Benzol). F: 147—148°. Unlöslich in Äther und Petroläther. — Wird bei kurzem Kochen mit 6%iger Salzsäure in 4-Benzyl-thiosemicarbazid, Aceton und Hydrazin gespalten.

Benzaldehyd-[4-benzyl-thiosemicarbazon] $C_{15}H_{15}N_3S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Benzyl-thiosemicarbazid und Benzaldehyd in verd. Alkohol (BAIRD, BURNS, WILSON, *Soc.* **1927**, 2531). — Nadeln (aus Petroläther + Alkohol). F: 133—134°.

Acetophenon-[4-benzyl-thiosemicarbazon] $C_{16}H_{17}N_3S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot N{:}C(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch längeres Erhitzen äquimolekularer Mengen Acetophenon-thiosemicarbazon und Benzylamin in Toluol auf 125° bis 130° (BAIRD, BURNS, WILSON, *Soc.* **1927**, 2531). — Nadeln (aus Benzol), F: 157—159°; Tafeln (aus Alkohol), F: 160—161°. — Bei längerem Kochen mit 6%iger Salzsäure entstehen 4-Benzyl-semicarbazid, Acetophenon, Benzylsenföl und Hydrazin.

Benzyldithiocarbamidsäure $C_8H_9NS_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS_2H$ (H 1053). Das Dimethylaminsalz liefert beim Kochen in alkoh. Lösung N.N-Dimethyl-N'-benzyl-thioharnstoff; analog verhält sich das Diäthylaminsalz (WERNER, *Soc.* **117**, 1051). — Dimethylaminsalz $C_2H_7N + C_8H_9NS_2$. *B.* Aus dem Benzylaminsalz und Dimethylamin in kaltem Alkohol (W.). Prismen. F: 116—117°. — Diäthylaminsalz $C_4H_{11}N + C_8H_9NS_2$. Prismen. F: 111°.

Methyl-benzyl-carbamidsäure-methylester $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch allmähliche Zugabe von Chlorameisensäure-methylester zu Methylbenzylamin in trockenem Äther unter Kühlung (BAKER, *Soc.* **1927**, 567). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp_5: 118°. — Liefert bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,44) bei 0° Methyl-[4-nitro-benzyl]-carbamidsäure-methylester und wenig Methyl-[3-nitro-benzyl]-carbamidsäure-methylester.

Methyl-benzyl-cyanamid $C_9H_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CN$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen von Methyl-benzyl-[4-methyl-benzyl]-amin mit Bromcyan (v. BRAUN, ENGEL, *A.* **486**, 315). — Kp_{12}: 139—142°.

N.N'-Diäthyl-N-benzyl-thioharnstoff $C_{12}H_{18}N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot CS \cdot NH \cdot C_2H_5$ (H 1054). *Der Artikel ist zu streichen.*

Cyclohexyl-benzyl-dithiocarbamidsäure $C_{14}H_{19}NS_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_{11}) \cdot CS_2H$. *B.* Aus Cyclohexylbenzylamin und Schwefelkohlenstoff in Alkohol unter Kühlung (I. G. Farbenind., D.R.P. 495628; *C.* **1930** II, 136; *Frdl.* **16**, 433). — Verbindung mit Cyclohexylbenzylamin. Blättchen. F: 94°.

Phenyl-benzyl-carbamidsäure-äthylester, Phenyl-benzyl-urethan $C_{16}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Öl. D_4^{55}: 1,076; Viscosität bei 55°: 0,1096 g/cm sec (MCBAIN, HARVEY, SMITH, *J. phys. Chem.* **30**, 314). Viscosität eines Gemisches mit Phenylurethan bei 55°: MCBAIN, *J. phys. Chem.* **30**, 244. — Liefert bei längerem Aufbewahren mit Salpetersäure (D: 1,52) bei —5° [4-Nitro-phenyl]-benzyl-urethan; mit Salpetersäure (D: 1,5) und rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) in einem Kältegemisch erhält man x-Tetranitro-phenyl-benzyl-urethan, bei etwas höherer Temperatur Pentanitro-phenyl-benzylamin, 4-Nitro-benzoesäure (?) und andere Produkte; bei der Nitrierung in Eisessig oder Tetrachlorkohlenstoff mit Salpetersäure (D: 1,52) entsteht hauptsächlich [4-Nitro-phenyl]-benzyl-urethan neben Oxalsäure (RYAN, O'DONOVAN, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* **17** [1922/24], 133—136). Längere Einw. von NO_2 in Dampfform führt zu [4-Nitro-phenyl]-benzyl-urethan und x-Trinitro-phenyl-benzyl-urethan, in Eisessig oder Tetrachlorkohlenstoff außerdem zu Phenyl-[4-nitro-benzyl]-urethan (R., O'D.).

x-Trinitro-phenyl-benzyl-urethan $C_{16}H_{14}O_8N_4$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. Entsteht ferner aus [4-Nitro-phenyl]-benzyl-urethan und Salpetersäure (D: 1,5) bei 0° (RYAN,

O'DONOVAN, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* 17 [1922/24], 136). — Rhombische Krystalle (aus Petroläther). F: 110—111°. Leicht löslich in Chloroform, Nitrobenzol, Äther, warmem Petroläther und Alkohol. — Gibt bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) und rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) unter Eiskühlung x-Tetranitro-phenyl-benzyl-urethan.

x-Tetranitro-phenyl-benzyl-urethan $C_{16}H_{13}O_{10}N_5$. *B.* s. im Artikel Phenyl-benzyl-urethan. — Flache Prismen (aus Eisessig). F: 126—137° (RYAN, O'DONOVAN, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* 17 [1922/24], 134). Leicht löslich in Chloroform, schwerer in heißem Alkohol und Eisessig, schwer in Äther.

Pentanitro-phenyl-benzylamin $C_{13}H_8O_{10}N_6$. *B.* s. im Artikel Phenyl-benzyl-urethan. — Gelbliche Nadeln (aus Aceton). F: 274° (Zers.) (RYAN, O'DONOVAN, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* 17 [1922/24], 135). — Löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Aceton, sehr schwer löslich in Chloroform und Äther.

Phenyl-benzyl-carbamidsäure-chlorid $C_{14}H_{12}ONCl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot COCl$ (H 1054). *B.* Aus Benzylanilin und Phosgen in Benzol + Toluol + Pyridin (STOLLÉ, *J. pr.* [2] 117, 190). — Krystallpulver (aus Methanol). F: 51°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol und in Äther. — Scheidet mit Silbernitrat in Alkohol Silberchlorid ab.

N.N'-Diphenyl-N-benzyl-harnstoff $C_{20}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (E I 460). *B.* Beim Kochen von Phenyl-benzyl-carbamidsäure-chlorid mit Anilin in Äther (STOLLÉ, *J. pr.* [2] 117, 191). — Blättchen (aus Alkohol). F: 85°. Leicht löslich in Äther und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

Phenyl-benzyl-cyanamid $C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CN$ (H 1055). Liefert beim Erhitzen mit 6%iger Stickstoffwasserstoffsäure in Benzol im Rohr auf 100° 5-[Phenyl-benzyl-amino]-tetrazol (Syst. Nr. 4176) (STOLLÉ, HENKE-STARK, *J. pr.* [2] 124, 295).

Phenyl-benzyl-carbamidsäure-azid $C_{14}H_{12}ON_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Beim Kochen von Phenyl-benzyl-carbamidsäure-chlorid mit Natriumazid in Methanol (STOLLÉ, *J. pr.* [2] 117, 191). — Bräunlichgelbes Öl, das beim Erhitzen verpufft. — Liefert bei längerem Kochen in Xylol 1-Benzyl-indazolon (Syst. Nr. 3567).

[4-Nitro-phenyl]-benzyl-carbamidsäure-äthylester, [4-Nitro-phenyl]-benzyl-urethan $C_{16}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im Artikel Phenyl-benzyl-urethan (S. 565). — Flache Prismen (aus Alkohol). F: 70—71° (RYAN, O'DONOVAN, *Sci. Pr. roy. Dublin Soc.* 17 [1922/24], 133—135). Leicht löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Nitrobenzol und Äther, löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in Petroläther. — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,5) bei 0° x-Trinitro-phenyl-benzyl-urethan (s. o.).

N-Phenyl-N'-m-tolyl-N'-benzyl-harnstoff $C_{21}H_{20}ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus m-Tolyl-benzylamin und Phenylisocyanat (MAILHE, *C. r.* 172, 281; *Bl.* [4] 29, 107). — Krystalle. F: 159°.

N-Phenyl-N'-p-tolyl-N'-benzyl-harnstoff $C_{21}H_{20}ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (H 1057). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MAILHE, *C. r.* 172, 281; *Bl.* [4] 29, 107). — Krystalle. F: 125—127°.

Dibenzylcarbamidsäure-methylester $C_{16}H_{17}O_2N = (C_6H_5\cdot CH_2)_2N\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei allmählichem Zusatz von Chlorameisensäure-methylester zu Dibenzylamin in trockenem Äther (BAKER, *Soc.* 1927, 568). — Kp_{13}: 199°. — Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,44) bei 0° Bis-[4-nitro-benzyl]-carbamidsäure-methylester und wenig Bis-[3-nitro-benzyl]-carbamidsäure-methylester.

Dibenzylcyanamid $C_{15}H_{14}N_2 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2N\cdot CN$ (H 1058; E I 460). Liefert bei der Umsetzung mit Resorcin in Äther bei Gegenwart von Chlorwasserstoff Dibenzylamin und wenig Resaurin (E II 8, 591) (SHORT, SMITH, *Soc.* 121, 1806). — $C_{15}H_{14}N_2 + 2HCl$. Würfel. F: 130° bis 133° (Zers.). Wird durch kaltes Wasser zersetzt.

Dibenzyldithiocarbamidsäure $C_{15}H_{15}NS_2 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2N\cdot CS_2H$ (H 1058). — $KC_{15}H_{14}NS_2 + 3H_2O$. Nadeln. Schmilzt zwischen 102° und 120° (COMPIN, *Bl.* [4] 27, 468).

N-[β-Oxy-äthyl]-N-benzyl-guanidin $C_{10}H_{15}ON_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot OH)\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von [β-Oxy-äthyl]-benzylamin und Cyanamid in Alkohol im Autoklaven auf ca. 100° (SCHERING-KAHLBAUM A. G., D.R.P. 462995; *C.* 1930 I, 3356; *Frdl.* 16, 2515). — Farbloser Sirup. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Äther. — Pikrat. Öl.

N'-[β-Oxy-äthyl]-N-phenyl-N'-benzyl-thioharnstoff $C_{16}H_{18}ON_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot OH)\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus [β-Oxy-äthyl]-benzylamin und Phenylsenföl in Alkohol oder ohne Lösungsmittel (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* 47, 1984). — F: 110°. — Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure bis zur Lösung 3-Benzyl-thiazolidon-(2)-anil (Syst. Nr. 4271).

N.N'-Dibenzyl-N.N'-dicarbäthoxy-malonamid, Malonyl-bis-benzylurethan $C_{23}H_{26}O_6N_2$ = $[C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO]_2CH_2$. *B.* Bei längerem Aufbewahren von Malonylchlorid mit Benzylurethan bei 50—60° (BASTERFIELD, WOODS, WRIGHT, *Am. Soc.* 48, 2373). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 75°. — Gibt mit kaltem alkoholischem Ammoniak Malonamid und Benzylurethan, mit alkoh. Äthylamin-Lösung N.N'-Diäthyl-malonamid und Benzylurethan (B., W., WHELEN, *Am. Soc.* 49, 2944).

Benzylisothiocyanat, Benzylsenföl C_8H_7NS = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:CS$ (H 1059; E I 460). *V.* Bildet den Hauptbestandteil des äther. Öls von Salvadora oleoides (PATEL, Mitarb., *J. indian Inst. Sci.* [A] 9, 130; *C.* 1927 I, 465). — *B.* Aus äquimolekularen Mengen Benzylamin und Thiophosgen in Wasser (DYSON, GEORGE, *Soc.* 125, 1705). — Gelbliches Öl. Kp: 242—243° (korr.) (D., G.).

Kupplungsprodukte aus Benzylamin und Glykolsäure sowie weiteren acyclischen und isocyclischen Oxy-carbonsäuren.

Benzylaminoessigsäure, N-Benzyl-glycin $C_9H_{11}O_2N$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 1060; E I 461). *B.* Durch Reduktion von Benzylidenglycin oder Benzylidenglycin-äthylester mit Natrium und Alkohol auf dem Wasserbad (SCHEIBLER, BAUMGARTEN, *B.* 55, 1363, 1373; SCH., D.R.P. 386743; *C.* 1924 I, 1592; *Frdl.* 14, 1433). Beim Kochen von 1.4-Dibenzyl-2.5-dioxo-piperazin (Syst. Nr. 3587) mit konz. Salzsäure (GRÄNACHER, WOLF, WEIDINGER, *Helv.* 11, 1234). — Ultraviolett-Absorptionsspektrum von Benzylaminoessigsäure in Wasser und in verd. Salzsäure sowie ihres Natriumsalzes in Wasser: LEY, VOLBERT, *B.* 59, 2128. — $C_9H_{11}O_2N + HCl$. Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 227° (G., WO., WEI., *Helv.* 11, 1241), 214—216° (korr.; Zers.) (SCH., B.).

Benzylaminoessigsäure-äthylester, N-Benzyl-glycin-äthylester $C_{11}H_{15}O_2N$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 1060; E I 461). *B.* Durch Reduktion von Benzylidenglycin-äthylester mit Aluminiumamalgam und wenig Wasser in Äther (SCHEIBLER, BAUMGARTEN, *B.* 55, 1365). — Kp_{50}: 175—179°.

N-Benzyl-N-acetyl-aminoessigsäure, N-Benzyl-N-acetyl-glycin $C_{11}H_{13}O_3N$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln einer wäßr. Lösung des Natriumsalzes von Benzylidenglycin (SCHEIBLER, BAUMGARTEN, *B.* 55, 1374; SCH., D.R.P. 386743; *C.* 1924 I, 1592; *Frdl.* 14, 1430) oder einer wäßr. Lösung von Benzylidenglycin-äthylester (SCH., B., *B.* 55, 1366) mit Natriumamalgam und Acetanhydrid unter Kühlen. — Krystalle (aus Wasser), Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 126,5° (korr.) (SCH., B.). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Essigester, Chloroform und Aceton, schwer löslich in Äther, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Wasser (SCH., B.,; SCH.). — Wird beim Kochen mit 20%iger Salzsäure verseift (SCH., B.).

N-Benzyl-N-benzoyl-glycin-äthylamid, N-Benzyl-hippursäure-äthylamid $C_{18}H_{20}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Neben N-Benzyl-hippursäure-äthylbenzylamid (S. 570) beim Eindampfen von Hippursäure-äthylamid mit überschüssiger Natriummethylat-Lösung und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit viel Benzylchlorid (GRÄNACHER, WOLF, WEIDINGER, *Helv.* 11, 1233, 1238). — Nadeln (aus Essigsäure oder Toluol). F: 119°. — Wird durch verd. Salzsäure auf dem Wasserbad in N-Benzyl-glycin, Benzoesäure und Äthylamin gespalten.

Benzylamin-N.N-diessigsäure, N-Benzyl-iminodiessigsäure $C_{11}H_{13}O_4N$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Durch Kochen des Dinitrils (S. 568) mit Barytwasser; Reinigung über das Kupfersalz (DUBSKY, *B.* 54, 2661). — Nadeln. F: 197—198° (Zers.). Leicht löslich in Methanol, Alkohol und heißem Wasser, löslich in Aceton, Eisessig und heißem Acetanhydrid, unlöslich in Chloroform, Benzol und Äther. Verhält sich bei der Titration mit Alkalilauge wie eine einbasische Säure. — Hydrochlorid $C_{11}H_{13}O_4N + HCl$. Krystalle. Zersetzt sich bei 197°. Leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln. — Nitrat $C_{11}H_{13}O_4N + HNO_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 117° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, warmem Methanol und Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform und Petroläther. — Kaliumsalz $KC_{11}H_{12}O_4N$. Krystalle. — Kupfersalze: $CuC_{11}H_{11}O_4N$. Blaßblaues Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser. — $CuC_{11}H_{11}O_4N + NH_3 + 2H_2O$. Azurblaue Krystalle. Geht beim Umkrystallisieren aus Wasser oder Alkohol in das Salz $CuC_{11}H_{11}O_4N$ über. — Zinksalz $ZnC_{11}H_{11}O_4N$. Krystallinisch. Schwer löslich in Wasser.

Dimethylester $C_{13}H_{17}O_4N$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende Lösung des Dinitrils in Methanol (DUBSKY, *B.* 54, 2664). — Hellgelbe, dicke Flüssigkeit von aminähnlichem Geruch. Kp_8: 220° (Zers.). Unlöslich in Wasser. — $C_{13}H_{17}O_4N + HCl$. Nicht rein erhalten. Krystalle (aus Methanol). F: 210°. Leicht löslich in heißem Wasser, etwas schwerer in Methanol, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln.

Diäthylester $C_{15}H_{21}O_4N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (DUBSKY, *B.* 54, 2665). — Bräunlichgelbe, dicke Flüssigkeit.

Diamid, Benzyliminodiacetamid $C_{11}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Aufbewahren des Dimethylesters mit methylalkoholischem Ammoniak (DUBSKY, *B.* 54, 2665). Durch 10-stdg. Erwärmen des Dinitrils mit Wasserstoffperoxyd und sehr verdünnter wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf 40° (D.). — Krystalle (aus Methanol), F: 166°; gelbliche Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser), F: 159°. Unlöslich in Chloroform, Benzol, Petroläther, Äther und Essigester, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die wäßr. Lösung reagiert schwach alkalisch. — Spaltet oberhalb 200° Ammoniak ab. Liefert beim Erhitzen unter 8 mm Druck auf 180—190° 1-Benzyl-3.5-dioxo-piperazin (Syst. Nr. 3587). — $C_{11}H_{15}O_2N_3 + HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — $C_{11}H_{15}O_2N_3 + HCl + H_2O$. Nadeln. F: 222° (Zers.).

Dinitril, Benzyliminodiacetonitril $C_{11}H_{11}N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot CN)_2$. *B.* Beim abwechselnden Eintragen von Iminodiessigsäuredinitril und Pyridin in Benzylchlorid auf dem Wasserbad (DUBSKY, *B.* 54, 2660). — Krystalle (aus Alkohol). F: 45—45,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Aceton und Petroläther, sehr leicht in Toluol. Reagiert schwach alkalisch. — Wird durch längeres Erhitzen auf 100° nicht verändert. Geht bei längerem Erwärmen mit Wasserstoffperoxyd und sehr verdünnter wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf 40° in das Diamid über. — $C_{11}H_{11}N_3 + HCl$. Amorph. F: 105°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Äther. Beim Aufbewahren oder beim Erwärmen mit Äther wird Chlorwasserstoff abgespalten.

Inaktive α-Benzylamino-propionsäure, N-Benzyl-dl-alanin $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (E I 461). *B.* Durch Reduktion von Benzyliden-dl-alanin mit Natrium und Methanol in der Wärme (SCHEIBLER, D.R.P. 386743; *C.* 1924 I, 1592; *Frdl.* 14, 1434). Durch Erhitzen von Benzylamino-methylmalonsäure-diäthylester (S. 569) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 120° (CURTIUS, EHRHART, *B.* 55, 1571). Aus den beiden 1.4-Dibenzyl-3.6-dioxo-2.5-dimethyl-piperazinen (F: 145° und 89°) beim Kochen mit konz. Salzsäure (GRÄNACHER, WOLF, WEIDINGER, *Helv.* 11, 1236, 1237). — Krystalle (aus Methanol + Alkohol). F: 258° (SCH.), 269—270° (Zers.) (G., W., W.). Löslich in heißem Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol (G., W., W.), unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln (SCH.). — $C_{10}H_{13}O_2N + HCl$. Gelbliche Tafeln (aus Wasser). Schwer löslich in Äther, Alkohol und Benzol, sehr leicht in Wasser (C., E.).

β-Benzylamino-propionsäure-äthylester, N-[β-Carbäthoxy-äthyl]-benzylamin $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzylamin und β-Brom-propionsäure-äthylester in Alkohol unterhalb 50° (THAYER, MCELVAIN, *Am. Soc.* 49, 2865). — Kp_2: 132—134°. D_{20}^{20}: 1,0126[1]). n_D^{20}: 1,5059. — $C_{12}H_{17}O_2N + HCl$. F: 147—149°.

Benzylamin-N.N-bis-[β-propionsäure-äthylester], N.N-Bis-[β-carbäthoxy-äthyl]-benzylamin $C_{17}H_{25}O_4N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus N-[β-Carbäthoxy-äthyl]-benzylamin und β-Brom-propionsäure-äthylester in Alkohol, zuletzt bei 100° (THAYER, MCELVAIN, *Am. Soc.* 49, 2865). — Kp_2: 181—183°. D_{20}^{20}: 1,0598. n_D^{20}: 1,4942.

Aktive β-Mercapto-α-benzylamino-propionsäure, N-Benzyl-l-cystein $C_{10}H_{13}O_2NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot SH) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Schütteln von l-Cystein-hydrochlorid mit Benzylbromid und Natronlauge (GORTNER, HOFFMAN, *J. biol. Chem.* 72, 444). — Nadeln (aus Wasser). F: 213° (unkorr.; Zers.).

Inaktive β-Mercapto-α-benzylamino-propionsäure, N-Benzyl-dl-cystein $C_{10}H_{13}O_2NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot SH) \cdot CO_2H$. *B.* Analog Benzyl-l-cystein (GORTNER, HOFFMAN, *J. biol. Chem.* 72, 444). — Tafeln mit 2 H_2O (aus Wasser). F: 190° (unkorr.; Zers.).

4-Oxy-3-methoxy-zimtsäure-benzylamid, Ferulasäure-benzylamid $C_{17}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Verseifung von Acetylferulasäure-benzylamid mit warmer verdünnter Alkalilauge (KOBAYASHI, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 6, 178; *C.* 1928 I, 1029). Das Sulfat $C_{17}H_{17}O_3N + H_2SO_4$ entsteht aus Acetylferulasäure-benzylamid und konz. Schwefelsäure in Eisessig (K., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 6, 189; *C.* 1928 I, 1030). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 128,5—130°; leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther, Eisessig und Essigester, fast unlöslich in Wasser, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Toluol (K., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 6, 178). — Salze: K., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 6, 189. — $C_{17}H_{17}O_3N + HCl$. Gelbe Prismen. F: 106° (Zers.). — $2C_{17}H_{17}O_3N + H_2SO_4$. *B.* Beim Umkrystallisieren von $C_{17}H_{17}O_3N + H_2SO_4$ nach kurzem Aufbewahren an der Luft aus Essigester oder Eisessig (K.). Gelbe Prismen. F: 170—173°. Geht mit Schwefelsäure in Eisessig in $C_{17}H_{17}O_3N + H_2SO_4$ über. Wird durch Wasser zersetzt. — $C_{17}H_{17}O_3N + H_2SO_4$. *B.* s. o. Farblose Nadeln (aus Eisessig unter Ausschluß von Feuchtigkeit). F: 147—150°. Wird durch Wasser zersetzt (K.). — $C_{17}H_{17}O_3N + NH_3$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 126° (Zers.).

---

[1]) Im Original offenbar Druckfehler.

3-Methoxy-4-acetoxy-zimtsäure-benzylamid, Acetylferulasäure-benzylamid $C_{19}H_{19}O_4N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Acetylferulasäure-chlorid und Benzylamin in Gegenwart von Kaliumcarbonat in Chloroform (KOBAYASHI, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **6**, 178; *C.* **1928** I, 1029). — Krystalle (aus Benzol). F: 132—134°. Löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol, Aceton und Essigester, wenig löslich in Äther (K., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **6**, 178). — $C_{19}H_{19}O_4N + HCl$. Prismen. F: 163° (Zers.) (K., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **6**, 190; *C.* **1928** I, 1030).

Benzylamino-malonsäure $C_{10}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters mit Kalilauge auf dem Wasserbad (CURTIUS, EHRHART, *B.* **55**, 1569). — Nicht ganz rein erhalten. Krystalle. F: 115° (Zers.).

Diäthylester $C_{14}H_{19}O_4N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Malonsäure-diäthylester mit Benzylazid auf 160—170° (CURTIUS, EHRHART, *B.* **55**, 1569). — Dickflüssiges gelbes Öl. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 110° Benzylaminoessigsäure.

Benzylamino-methylmalonsäure $C_{11}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters mit Kalilauge auf dem Wasserbad (CURTIUS, EHRHART, *B.* **55**, 1570). — Nicht rein erhalten. Gelbe Flocken, die schon bei Raumtemperatur Kohlendioxyd abspalten. — Gibt beim Erhitzen im Vakuum auf 100° eine gelbe, amorphe Verbindung (F: 65° bis 68°).

Diäthylester $C_{15}H_{21}O_4N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Methylmalonsäure-diäthylester mit Benzylazid auf 160—170° (CURTIUS, EHRHART, *B.* **55**, 1570). — Gelbes Öl.

3.4.5-Trimethoxy-benzoesäure-benzylamid, Trimethyläthergallussäure-benzylamid $C_{17}H_{19}O_4N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Trimethyläthergallussäure-chlorid und Benzylamin in Äther (SONN, MEYER, *B.* **58**, 1100). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 140,5°. — Gibt beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad und Reduktion des entstandenen Imidchlorids mit Zinn(II)-chlorid und Chlorwasserstoff in Äther ein Zinnsalz [hellgelbes Krystallpulver; F: 180° (Zers.)], das beim Kochen mit verd. Salzsäure Trimethyläthergallusaldehyd liefert.

[l-Arabonsäure]-benzylamid $C_{12}H_{17}O_5N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus dem Lacton der l-Arabonsäure (Syst. Nr. 2548) und Benzylamin in Alkohol (VAN WIJK, *R.* **40**, 222, 223). — Krystalle (aus Alkohol). F: 167°. $[\alpha]_D^{16}$: +45,8° (Wasser; c = 0,2). Schwer löslich in Alkohol.

[d-Gluconsäure]-benzylamid $C_{13}H_{19}O_6N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus dem Lacton der d-Gluconsäure (Syst. Nr. 2568) und Benzylamin bei 150° (VAN WIJK, *R.* **40**, 240). — Krystalle (aus Alkohol). F: 163°. $[\alpha]_D^{12}$: +161,1° (Wasser; c = 0,6). Die Drehung ändert sich beim Aufbewahren der Lösung.

[d-Mannonsäure]-benzylamid $C_{13}H_{19}O_6N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen des Lactons der d-Mannonsäure (Syst. Nr. 2568) mit Benzylamin (VAN WIJK, *R.* **40**, 236). — Krystalle (aus Alkohol). F: 164°. $[\alpha]_D^{11}$: —9,1° (Wasser; c = 0,5).

[d-Galaktonsäure]-benzylamid $C_{13}H_{19}O_6N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus dem Lacton der d-Galaktonsäure und Benzylamin bei 150° (VAN WIJK, *R.* **40**, 230). — Krystallwarzen (aus Alkohol). F: 187°. $[\alpha]_D^{17}$: +55,2° (Wasser; c = 0,2).

Tetraacetyl-schleimsäure-äthylester-benzylamid $C_{23}H_{29}O_{11}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(O \cdot CO \cdot CH_3)]_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 1064). *Dieser Artikel ist zu streichen.*

Kupplungsprodukte aus Benzylamin und acyclischen sowie isocyclischen Oxo- und Oxy-oxo-carbonsäuren.

β-Benzylimino-propionsäure bzw. **β-Benzylamino-acrylsäure** $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N{:}CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ bzw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH{:}CH \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Benzyliminomethyl-cyanessigsäure-äthylester (S. 570) mit alkoh. Natronlauge (DIELS, GÄRTNER, KAACK, *B.* **55**, 3447). — Blättchen (aus Acetonitril). F: 97—98°; Kp_{12}: 105—106°. Sublimiert beim Erhitzen im Vakuum. Löslich in fast allen Lösungsmitteln. — Natriumsalz. Löslich in Wasser.

α-Benzimino-hydrozimtsäure-benzylamid bzw. **α-Benzamino-zimtsäure-benzylamid** $C_{23}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5){:}N \cdot CO \cdot C_6H_5$ bzw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C({:}CH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Umsetzung von 2-Phenyl-4-benzyliden-oxazolon-(5) (Syst. Nr. 4284) mit 1 Mol Benzylamin in siedendem Alkohol (GRÄNACHER, GULBAS, *Helv.* **10**, 822). — Nadeln (aus Methanol). F: 173—174°. Leicht löslich in Methanol und Alkohol, unlöslich in Wasser.

[N-Methyl-oximino]-malonsäure-bis-benzylamid, [Mesoxalsäure-bis-benzylamid]-oxim-N-methyläther $C_{18}H_{19}O_3N_3$ = $(C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO)_2C:N(:O)\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von nicht näher beschriebenem Oximino-malonsäure-bis-benzylamid mit Methyljodid und Silberoxyd in Benzol (RENDALL, WHITELEY, *Soc.* 121, 2117). — Prismen (aus Isoamylalkohol + Petroläther). F: 83,5°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Isoamylalkohol, unlöslich in Wasser und Petroläther.

[N-Äthyl-oximino]-malonsäure-bis-benzylamid, [Mesoxalsäure-bis-benzylamid]-oxim-N-äthyläther $C_{19}H_{21}O_3N_3$ = $(C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO)_2C:N(:O)\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (RENDALL, WHITELEY, *Soc.* 121, 2118). — Prismen (aus Ligroin). F: 73,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, löslich in Isoamylalkohol, unlöslich in Wasser.

Disulfomalonsäure-benzylamid-nitril, Disulfocyanessigsäure-benzylamid $C_{10}H_{10}O_7N_2S_2$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C(SO_3H)_2\cdot CN$. *B.* Beim Behandeln von Malonsäure-benzylamid-nitril mit überschüssiger Chlorsulfonsäure in Chloroform (NAIK, AMIN, *J. indian chem. Soc.* 5, 583; *C.* **1929** I, 994). — Blättchen mit 2 H_2O (aus Wasser). Zersetzt sich zwischen 265° und 275°.

Benzyliminomethyl-cyanessigsäure-äthylester bzw. **Benzylaminomethylen-cyanessigsäure-äthylester** $C_{13}H_{14}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:CH\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bzw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthoxymethylen-cyanessigester und Benzylamin in 95%igem Alkohol (DIELS, GÄRTNER, KAACK, *B.* 55, 3446). — Nadeln (aus Alkohol). F: 103—104°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Natronlauge β-Benzylamino-acrylsäure.

Benzyliminomethyl-bernsteinsäure-diäthylester bzw. **Benzylaminomethylen-bernsteinsäure-diäthylester, γ-Benzylamino-itaconsäure-diäthylester** $C_{16}H_{21}O_4N$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:CH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bzw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Formylbernsteinsäure-diäthylester und Benzylamin (CARRIÈRE, *A. ch.* [9] 17, 51). — Krystalle (aus Alkohol). F: 54°. — Kondensiert sich bei kurzem Erwärmen mit 50%iger Kalilauge und wenig Alkohol zu 1-Benzyl-Δ^2-pyrrolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. Nr. 3366).

N-Benzyl-3.4-dimethoxy-2-carboxy-isobenzaldoxim, N-Benzyl-opiansäure-isoxim $C_{17}H_{17}O_5N$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(:O):CH\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot CO_2H$ (E I 463). *B.* Beim Behandeln von Opiansäure mit N-Benzyl-hydroxylamin-hydrochlorid in verd. Kalilauge (BRADY, Mitarb., *Soc.* **1928**, 538). — Gibt bei 6-stdg. Erhitzen mit Alkohol und einer Spur Salzsäure N-Benzylhemipinimid (Syst. Nr. 3241).

Kupplungsprodukte aus Benzylamin und acyclischen Oxy- sowie Carboxy-aminen.

N-Phenyl-N'-benzyl-äthylendiamin $C_{15}H_{18}N_2$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Neben 2.3-Diphenyl-1-benzyl-imidazolidin bei der Reduktion von 5-Chlor-1.2-diphenylimidazol (Syst. Nr. 3481) mit Natrium und siedendem Alkohol (GRÄNACHER, SCHELLING, SCHLATTER, *Helv.* 8, 878). Bei kurzem Erwärmen von 2.3-Diphenyl-1-benzyl-imidazolidin (Syst. Nr. 3470) mit verd. Salzsäure (G., SCHE., SCHL.). — Öl. Beginnt nach längerer Zeit zu erstarren. Kp_{15}: 214—216°. Ist stark basisch. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit Benzaldehyd in Alkohol 2.3-Diphenyl-1-benzyl-imidazolidin. — Dipikrat $C_{15}H_{18}N_2 + 2\,C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 158—160°. — Dipikrolonat $C_{15}H_{18}N_2 + 2\,C_{10}H_8O_5N_4$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 215—217°.

N-Methyl-N.N'-diphenyl-N'-benzyl-äthylendiamin-N'-hydroxymethylat, Methyl-[β-methylanilino-äthyl]-phenyl-benzyl-ammoniumhydroxyd $C_{23}H_{28}ON_2$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)(C_6H_5)(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$ (vgl. H 1067; E I 463). Aktive Form. — Rechtsdrehendes Nitrat. Geschwindigkeit des Zerfalls (bestimmt durch Messung der Abnahme der Drehung und Leitfähigkeit) in Anilin und in Methylanilin bei 20° und 35° und in Chloroform ohne Zusatz sowie bei Gegenwart von Äthylamin, Diäthylamin, Triäthylamin, Anilin, Methylanilin bzw. Dimethylanilin bei 25°: WEDEKIND, UTHE, *B.* 58, 471—474. — Linksdrehendes Nitrat. $[\alpha]_D$: —123° (Chloroform; c = 1), —100° (Methanol; c = 1), —92° (Aceton; c = 0,6), —163° (Anilin oder Methylanilin; c = 1) (W., U., *B.* 58, 1305). Gibt mit 1 Mol Chloroform eine krystallinische Verbindung, die im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur tagelang, bei 36° einige Stunden haltbar ist (W., U., *B.* 58, 1304).

N-Benzyl-N-benzoyl-glycin-äthylbenzylamid, N-Benzyl-hippursäure-äthylbenzylamid $C_{25}H_{26}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Neben N-Benzyl-hippursäure-äthylamid (S. 567) beim Eindampfen von Hippursäure-äthylamid mit überschüssiger Natriummethylat-Lösung und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit viel Benzylchlorid (GRÄNACHER, WOLF, WEIDINGER, *Helv.* 11, 1238, 1240). — Nicht ganz rein erhalten. Zähflüssiger Sirup. Kp_{1-2}: 230—240° (geringe Zersetzung). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Wird durch konz. Salzsäure auf dem Wasserbad in N-Benzyl-glycin, Äthylbenzylamin und Benzoesäure gespalten.

Kupplungsprodukte aus Benzylamin und anorganischen Säuren.

Phenylbenzylbromamin, N-Brom-benzylanilin $C_{13}H_{12}NBr = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NBr \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylanilin und Brom in Chloroform unter Kühlung (CARRARA, *G.* 58, 315). — Krystalle (aus Eisessig). F: 168°. — Gibt mit verd. Alkalien sehr leicht Benzylidenanilin[1]).

N.α-Dibrom-dibenzylamin, α-Brom-dibenzylbromamin $C_{14}H_{13}NBr_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5$. Vgl. dazu das Dibromid des Benzylidenbenzylamins (S. 556).

Benzolsulfonsäure-benzylamid, Benzolsulfonyl-benzylamin $C_{13}H_{13}O_2NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ (H 1069). Unlöslich in wäßr. Alkalilauge, löslich in wäßrig-alkoholischer Lauge (33% Wasser) (CAROTHERS, BICKFORD, HURWITZ, *Am. Soc.* 49, 2913; vgl. C., JONES, *Am. Soc.* 45, 3054). — Gibt beim Erhitzen mit überschüssigem Äthylenoxyd auf 170° Benzolsulfonsäure-[(β-oxy-äthyl)-benzylamid] (STAUB, *Helv.* 5, 891).

4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-benzylamid $C_{13}H_{12}O_2NBrS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid und Benzylamin (MARVEL, SMITH, *Am. Soc.* 45, 2697). — Krystalle (aus 60%igem Alkohol). F: 117°. Löslich in 10%iger Natronlauge.

p-Toluolsulfonsäure-benzylamid, p-Toluolsulfonyl-benzylamin $C_{14}H_{15}O_2NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (H 1069). *B.* Durch Umsetzung von Benzylamin mit p-Toluolsulfonsäurefluorid in siedendem Alkohol (STEINKOPF, *J. pr.* [2] 117, 25) oder mit p-Toluolsulfonsäurechlorid (vgl. H 1069) in trockenem Pyridin (HOLMES, INGOLD, *Soc.* 127, 1812). Durch Kochen von p-Toluolsulfonsäure-amid mit Benzylchlorid und Sodalösung oder Calciumcarbonat (BAYER & Co., D.R.P. 346810; *C.* 1922 II, 1136; *Frdl.* 13, 1103). — Krystalle (aus Äther + Alkohol). Triklin pinakoidal (JAEGER, *Versl. Akad. Amsterdam* 29, 165; *C.* 1921 I, 939). F: 115—117° (B. & Co.), 115—116° (ST.), 113° (J.). D^{17}: 1,313 (J.). Unlöslich in wäßr. Alkalilauge, löslich in wäßrig-alkoholischer Lauge (33% Wasser) (CAROTHERS, BICKFORD, HURWITZ, *Am. Soc.* 49, 2913; vgl. C., JONES, *Am. Soc.* 45, 3054). — Wird beim Erwärmen mit feuchtem Ätzkali in Toluol, Benzaldehyd-imid und andere Produkte gespalten (Ho., I., *Soc.* 1926, 1308).

1-Methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(2)-benzylamid, p-Cymol-sulfonsäure-(2)-benzylamid $C_{17}H_{21}O_2NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Benzylchlorid auf p-Cymol-sulfonsäure-(2)-amid in siedender wäßrig-alkoholischer Natronlauge (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 489854; *C.* 1930 I, 1973; *Frdl.* 16, 2525). — Dickes gelbes Öl. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln; löslich in Alkalilaugen.

1-[β.β-Dimethyl-propyl]-benzol-sulfonsäure-(4)-benzylamid, 1-Neopentyl-benzol-sulfonsäure-(4)-benzylamid $C_{18}H_{23}O_2NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus 1-Neopentyl-benzol-sulfonsäure-(4)-chlorid und Benzylamin (BYGDÉN, *J. pr.* [2] 100, 16). — Tafeln (aus Alkohol oder Aceton), Nadeln (aus Äther). F: 141,5—141,7° (korr.). Löslich in Alkohol und Methanol, sehr schwer löslich in Ligroin.

Benzoesäurepropylester-sulfonsäure-(3)-benzylamid $C_{17}H_{19}O_4NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzoesäurepropylester-sulfofluorid-(3) und Benzylamin in siedendem Alkohol (STEINKOPF, *J. pr.* [2] 117, 34). — Krystalle (aus Petroläther). F: 60—61°. Sehr leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in Äther, Alkohol, Benzol und heißem Petroläther, schwer in kaltem Petroläther.

p-Toluolsulfonsäure-methylbenzylamid, p-Toluolsulfonyl-methylbenzylamin $C_{15}H_{17}O_2NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäure-benzylamid und Methyljodid in wäßrig-alkoholischer Alkalilauge, zuletzt in der Wärme (HOLMES, INGOLD, *Soc.* 127, 1813; CAROTHERS, BICKFORD, HURWITZ, *Am. Soc.* 49, 2913). — Tafeln (aus Alkohol). F: 95° (Ho., I., *Soc.* 127, 1813), 94,4—94,8° (C., B., HU.). — Wird durch konz. Salzsäure im Rohr bei 180° verseift (C., B., HU.). Liefert beim Erwärmen mit feuchtem Ätzkali Toluol und Benzylidenmethylamin (Ho., I., *Soc.* 1926, 1308).

p-Toluolsulfonsäure-äthylbenzylamid, p-Toluolsulfonyl-äthylbenzylamin $C_{16}H_{19}O_2NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäure-benzylamid und Äthylbromid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (CAROTHERS, BICKFORD, HURWITZ, *Am. Soc.* 49, 2913). — Nadeln (aus Alkohol). F: 49—50°.

Benzolsulfonsäure-[(β-brom-äthyl)-benzylamid] $C_{15}H_{16}O_2NBrS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2Br) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Benzolsulfonsäure-benzylamids und Äthylenbromid auf dem Wasserbad (STAUB, *Helv.* 5, 891). — Krystalle (aus Alkohol). F: 82,5° bis 83°. Zersetzt sich bei 225°.

p-Toluolsulfonsäure-propylbenzylamid $C_{17}H_{21}O_2NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Propylierung von p-Toluolsulfonsäure-benzylamid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (CAROTHERS, BICKFORD, HURWITZ, *Am. Soc.* 49, 2913). — F: 46—47°. — Wird durch konz. Salzsäure im Rohr bei 180° verseift.

---

[1]) Die abweichende Ansicht des Autors gründet sich auf eine irrige Annahme über den Schmelzpunkt des Benzylidenanilins (BEILSTEIN-Redaktion).

Benzolsulfonsäure-cyclohexylbenzylamid $C_{19}H_{23}O_2NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_{11}) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Cyclohexylbenzylamin und Benzolsulfochlorid in Alkalilauge (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* **56**, 1995; BL., Priv.-Mitt.). — F: 90°.

Methansulfonsäure-phenylbenzylamid, Methansulfonsäure-benzylanilid $C_{14}H_{15}O_2NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot SO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Methansulfonsäure-chlorid und überschüssigem Benzylanilin in Benzol (MARVEL, HELFRICK, BELSLEY, *Am. Soc.* **51**, 1273). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 122°. — Wird durch siedende 60%ige Schwefelsäure verseift.

Äthylensulfonsäure-phenylbenzylamid $C_{15}H_{15}O_2NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot SO_2 \cdot CH : CH_2$ (H 1069). F: 88° (CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* **121**, 126).

p-Toluolsulfonsäure-phenylbenzylamid, p-Toluolsulfonyl-benzylanilin $C_{20}H_{19}O_2NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. F: 133° (PEACOCK, *Soc.* **125**, 1979).

p-Toluolsulfonsäure-[benzyl-p-toluidid] $C_{21}H_{21}O_2NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. F: 126° (PEACOCK, *Soc.* **125**, 1979).

Benzolsulfonsäure-[(β-oxy-äthyl)-benzylamid] $C_{15}H_{17}O_3NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Benzolsulfonsäure-benzylamid mit überschüssigem Äthylenoxyd auf 170° (STAUB, *Helv.* **5**, 891). — Viscose Flüssigkeit, die langsam krystallisiert.

Benzolsulfonsäure-carboxymethylbenzylamid, N-Benzolsulfonyl-N-benzyl-glycin $C_{15}H_{15}O_4NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzylglycin und Benzolsulfochlorid in alkal. Lösung (v. BRAUN, BAYER, *B.* **60**, 1259 Anm. 6). — Krystalle. F: 125°. — Entwickelt in Nitrobenzol mit Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid oder in Benzol mit Phosphorpentoxyd nur schwach Kohlenoxyd.

p-Toluolsulfonsäure-carboxymethylbenzylamid, N-p-Toluolsulfonyl-N-benzyl-glycin $C_{16}H_{17}O_4NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (E I 464). *B.* Bei längerem Kochen von p-Toluolsulfonsäure-benzylamid mit Chloressigsäure in verd. Natronlauge (CLEMO, PERKIN, *Soc.* **127**, 2307). — Prismen (aus Ligroin). F: 137—138°.

p-Toluolsulfonsäure-carbäthoxymethylbenzylamid, N-p-Toluolsulfonyl-N-benzyl-glycinäthylester $C_{18}H_{21}O_4NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (E I 464 bei p-Toluolsulfonsäure-carboxymethylbenzylamid). *B.* Durch Kochen der Säure (s. o.) mit alkoh. Salzsäure (CLEMO, PERKIN, *Soc.* **127**, 2307). — Tafeln (aus Ligroin). F: 51°.

N.N'-Dibenzolsulfonyl-N.N'-dibenzyl-äthylendiamin $C_{28}H_{28}O_4N_2S_2 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2-]_2$ (H 1070). *B.* Beim Erhitzen von Benzolsulfonsäure-[(β-bromäthyl)-benzylamid] mit Benzolsulfonsäure-benzylamid in 30%iger Kalilauge (STAUB, *Helv.* **5**, 892). — Blättchen (aus Eisessig).

N.N-Di-p-toluolsulfonyl-benzylamin $C_{21}H_{21}O_4NS_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Zufügen einer Lösung von p-Toluolsulfonsäure-chlorid in Benzol zu einer eiskalten Lösung von Benzylamin in wäßr. Alkalilauge und 2-stdg. Erhitzen auf dem Dampfbad (CAROTHERS, BICKFORD, HURWITZ, *Am. Soc.* **49**, 2913, 2914). — F: 161°.

Benzylamin-N-sulfonsäure, Benzylsulfamidsäure $C_7H_9O_3NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_3H$ (H 1071). *B.* Durch Verseifen des Benzylesters (s. u.) mit Alkalien (TRAUBE, ZANDER, GAFFRON, *B.* **57**, 1051).

Benzylester $C_{14}H_{15}O_3NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Als Hauptprodukt bei der Umsetzung von Benzylchlorid mit sulfamidsaurem Silber in siedendem Tetrachlorkohlenstoff oder langsamer in Chloroform bei Raumtemperatur (TRAUBE, ZANDER, GAFFRON, *B.* **57**, 1050). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 90°. Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol und in Chloroform, sehr schwer in Wasser. — Wird durch Alkalien zu Benzylsulfamidsäure verseift.

N-Nitroso-N-cyclohexyl-benzylamin, Cyclohexylbenzylnitrosamin $C_{13}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot C_6H_{11}$. F: 43° (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* **56**, 1995).

N-Nitroso-N-phenyl-benzylamin, N-Nitroso-N-benzyl-anilin, Phenylbenzylnitrosamin $C_{13}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot C_6H_5$ (H 1071). Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) bei 0—5° oder von Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig ohne Kühlung N-Nitroso-N-[4-nitrophenyl]-benzylamin und etwas N-Nitroso-N-[2-nitro-phenyl]-benzylamin (REILLY, DRUMM, CREEDON, *Soc.* **1929**, 642).

N-Nitroso-N-[2-nitro-phenyl]-benzylamin, N-Nitroso-N-benzyl-2-nitro-anilin, [2-Nitrophenyl]-benzylnitrosamin $C_{13}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Öl (REILLY, DRUMM, CREEDON, *Soc.* **1929**, 643). — Liefert beim Kochen mit alkoh. Salzsäure [2-Nitro-phenyl]-benzylamin.

N-Nitroso-N-[4-nitro-phenyl]-benzylamin, N-Nitroso-N-benzyl-4-nitro-anilin, [4-Nitrophenyl]-benzylnitrosamin $C_{13}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (H 1071). *B.* s. o. bei Phenylbenzylnitrosamin. — F: 108—109° (REILLY, DRUMM, CREEDON, *Soc.* **1929**, 643). — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Salzsäure oder alkoh. Kalilauge [4-Nitro-phenyl]-benzylamin.

N-Nitroso-N-o-tolyl-benzylamin, N-Nitroso-N-benzyl-o-toluidin, o-Tolyl-benzylnitrosamin $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf o-Tolyl-benzylamin in verd. Schwefelsäure (COHEN, CRABTREE, *Soc.* **119**, 2067). — F: 53° [1]). — Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure auf dem Wasserbad 5-Nitroso-2-benzylamino-toluol (S. 557).

2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-benzylnitramid $C_{14}H_{13}O_6N_3S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. Krystalle (aus Essigester). Triklin pinakoidal (JAEGER, *Versl. Akad. Amsterdam* **29**, 166; *C.* **1921** I, 939). F: 153°. D^{17}: 1,530. [OTT]

Substitutionsprodukte des Benzylamins.

2-Chlor-benzylamin $C_7H_8NCl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (H 1073). *B.* Aus 2-Chlor-benzonitril bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Eisessig-Schwefelsäure (ROSENMUND, PFANKUCH, *B.* **56**, 2261) oder neben Bis-[2-chlor-benzyl]-amin bei der Druckhydrierung in Gegenwart von Nickel in Dekalin (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 266, 274).

Dimethyl-[2-chlor-benzyl]-amin $C_9H_{12}NCl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Dimethylamin mit 2-Chlor-benzylchlorid im Rohr auf 100° (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 275, 276). — Kp_{13}: 90°. — Gibt bei der Einw. von Bromcyan 2-Chlor-benzylbromid, Dimethylcyanamid und Dimethyl-bis-[2-chlor-benzyl]-ammoniumbromid. — Hydrochlorid. F: 203°. — Pikrat. F: 146°. Schwer löslich in Alkohol.

Trimethyl-[2-chlor-benzyl]-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{16}ONCl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht bei der Umsetzung von 2-Chlor-benzylbromid mit Trimethylamin (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 276). — Bromid $C_{10}H_{15}ClN \cdot Br$. F: 160°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Chloroplatinat. F: 221° (v. B., K., W., *A.* **449**, 275).

Äthyl-phenyl-[2-chlor-benzyl]-amin, Äthyl-[2-chlor-benzyl]-anilin $C_{15}H_{16}NCl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Chlor-benzylchlorid und Äthylanilin (I. G. Farbenind., D.R.P. 430560; *Frdl.* **15**, 444). — Liefert durch Sulfurierung, folgende Kondensation mit Benzaldehyd-sulfonsäure-(2) und Oxydation der entstandenen Leukoverbindung mit Bleidioxyd in saurer Lösung einen Wolle blau färbenden Triphenylmethanfarbstoff vom Typ des Erioglaucins.

p-Tolyl-[2-chlor-benzyl]-amin, [2-Chlor-benzyl]-p-toluidin $C_{14}H_{14}NCl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 3-p-Tolyl-3.4-dihydro-[benzo-1.2.3-triazin] (H **26**, 56) mit konz. Salzsäure im Rohr auf ca. 110° (BUSCH, *J. pr.* [2] **51** [1895], 270). — Krystalle. F: 58° bis 61°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die äther. Lösung fluoresciert blauviolett. — $C_{14}H_{14}NCl + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 176—178°. Leicht löslich in Alkohol.

Bis-[2-chlor-benzyl]-amin, 2.2′-Dichlor-dibenzylamin $C_{14}H_{13}NCl_2 = (C_6H_4Cl \cdot CH_2)_2NH$ (H 1073). *B.* Neben 2-Chlor-benzylamin bei der Druckhydrierung von 2-Chlor-benzonitril in Gegenwart von Nickel in Dekalin (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 266, 275). — Kp_{14}: 211—213°. — Hydrochlorid. F: 289°. — Pikrat. F: 136°.

Dimethyl-bis-[2-chlor-benzyl]-ammoniumhydroxyd $C_{16}H_{19}ONCl_2 = (C_6H_4Cl \cdot CH_2)_2N(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht neben anderen Verbindungen beim Behandeln von Dimethyl-[2-chlor-benzyl]-amin mit Bromcyan (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 276). — Bromid $C_{16}H_{18}Cl_2N \cdot Br$. Krystalle (aus Alkohol). F: 185°. Leicht löslich in warmem Alkohol.

Benzoyl-[2-chlor-benzylamin], N-[2-Chlor-benzyl]-benzamid $C_{14}H_{12}ONCl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 1073). *B.* Durch Benzoylieren von 2-Chlor-benzylamin (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 274). Neben 3-Chlor-benzylchlorid beim Erhitzen von Benzoyl-[2.3′-dichlor-dibenzylamin] mit Phosphorpentachlorid auf 110°; entsteht analog aus Benzoyl-[2.4′-dichlor-dibenzylamin] (v. B., K., W., *A.* **449**, 274, 275). — F: 114°.

Benzoyl-[2.2′-dichlor-dibenzylamin], N.N-Bis-[2-chlor-benzyl]-benzamid $C_{21}H_{17}ONCl_2 = (C_6H_4Cl \cdot CH_2)_2N \cdot CO \cdot C_6H_5$. F: 86° (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 275). — Beim Schmelzen mit Phosphorpentachlorid und Destillieren im Vakuum entsteht 2-Chlor-benzylchlorid.

3-Chlor-benzylamin $C_7H_8NCl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Neben Bis-[3-chlor-benzyl]-amin bei der Druckhydrierung von 3-Chlor-benzonitril in Gegenwart von Nickel in Dekalin bei 130° (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 266, 273). — Kp_{17}: 110—112°. — Hydrochlorid. F: 225°. — Pikrat. F: 203°.

Trimethyl-[3-chlor-benzyl]-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{16}ONCl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Chloroplatinat. Krystalle. F: 243° (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 275).

[1]) Vgl. auch den Schmelzpunkt des p-Tolyl-benzylnitrosamins (H 1071).

[2-Chlor-benzyl]-[3-chlor-benzyl]-amin, 2.3'-Dichlor-dibenzylamin $C_{14}H_{13}NCl_2$ = $C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Bei der Umsetzung von 3-Chlor-benzylamin mit $^1/_2$ Mol 2-Chlor-benzylchlorid (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 274). — Dickes Öl. — Hydrochlorid. F: 172°. — Pikrat. F: 137°.

Bis-[3-chlor-benzyl]-amin, 3.3'-Dichlor-dibenzylamin $C_{14}H_{13}NCl_2$ = $(C_6H_4Cl\cdot CH_2)_2NH$ (H 1074; E I 465). *B.* Neben 3-Chlor-benzylamin bei der Druckhydrierung von 3-Chlor-benzonitril in Gegenwart von Nickel in Dekalin bei 130° (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 273). Das Nitrit entsteht bei der Einw. von Natriumnitrit-Lösung auf N.N-Bis-[3-chlor-benzyl]-hydrazin-hydrochlorid (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85** [1912], 184). — Nicht destillierbar (v. B., K., W.). — Hydrochlorid $C_{14}H_{13}NCl_2+HCl$ (H 1074; E I 465). F: 233° (v. B., K., W.). — Nitrit $C_{14}H_{13}NCl_2+HNO_2$ (E I 465). Geht beim Kochen mit absol. Alkohol in Bis-[3-chlor-benzyl]-nitrosamin (s. u.) über (C.). — Pikrat. F: 126° (v. B., K., W.).

Benzoyl-[3-chlor-benzylamin], N-[3-Chlor-benzyl]-benzamid $C_{14}H_{12}ONCl$ = $C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Benzoylieren von 3-Chlor-benzylamin (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 273). Neben 4-Chlor-benzylchlorid beim Erhitzen von Benzoyl-[3.4'-dichlor-dibenzylamin] mit Phosphorpentachlorid auf 110° (v. B., K., W.). — F: 114° (v. B., K., W., *A.* **449**, 274; v. B., Priv.-Mitt.).

Benzoyl-[2.3'-dichlor-dibenzylamin] $C_{21}H_{17}ONCl_2$ = $C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_4Cl$. F: 74° (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 274). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 110° Benzoyl-[2-chlor-benzylamin] und 3-Chlor-benzylchlorid.

Benzoyl-[3.3'-dichlor-dibenzylamin], N.N-Bis-[3-chlor-benzyl]-benzamid $C_{21}H_{17}ONCl_2$ = $(C_6H_4Cl\cdot CH_2)_2N\cdot CO\cdot C_6H_5$. F: 100° (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 273). — Gibt beim Schmelzen mit Phosphorpentachlorid und folgenden Destillieren im Vakuum 3-Chlor-benzylchlorid.

Bis-[3-chlor-benzyl]-nitrosamin $C_{14}H_{12}ON_2Cl_2$ = $(C_6H_4Cl\cdot CH_2)_2N\cdot NO$. *B.* Beim Kochen von Bis-[3-chlor-benzyl]-amin-nitrit mit absol. Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85** [1912], 181). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 53°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in Alkohol bei 8—10° N.N-Bis-[3-chlor-benzyl]-hydrazin und Bis-[3-chlor-benzyl]-amin. Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure Bis-[3-chlor-benzyl]-amin.

4-Chlor-benzylamin C_7H_8NCl = $C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot NH_2$ (H 1074; E I 465). *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von 4-Chlor-benzamid in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure mit hoher Stromdichte an einer Bleikathode bei 35—40° (KINDLER, *Ar.* **1927**, 402). Neben Bis-[4-chlor-benzyl]-amin bei der Druckhydrierung von 4-Chlor-benzonitril in Gegenwart von Nickel in Dekalin bei 160° (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 266). — Kp: 229—230,5° (korr.) (KI.); Kp_{15}: 106—107° (v. B., Kü., W.). — Hydrochlorid (H 1074; E I 465). F: 261,5° (korr.) (KI.). — Carbonat (H 1074; E I 465). F: 121—121,5° (korr.) (KI.). — Pikrat. F: 210° (v. B., Kü., W.).

Methyl-[4-chlor-benzyl]-amin $C_8H_{10}NCl$ = $C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Chlor-benzylchlorid mit 3 Mol Methylamin in Benzol im Rohr auf 100° (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 269). Neben Methyl-bis-[4-chlor-benzyl]-amin beim Erwärmen von 4-Chlor-benzylbromid mit wäßrig-alkoholischer Methylamin-Lösung auf 30—40° (BAKER, *Soc.* **1929**, 1206). — Kp_{15}: 120—123° (v. BR., K., W.); Kp_5: 101° (BA.). — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol). F: 193° (v. BR., K., W.). — Hydrobromid $C_8H_{10}NCl+HBr$. Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 196° (BA.). — Pikrat. F: 130° (v. BR., K., W.).

Trimethyl-[4-chlor-benzyl]-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{16}ONCl$ = $C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Chlorid bzw. Bromid entsteht aus 4-Chlor-benzylchlorid bzw. 4-Chlor-benzylbromid und Trimethylamin (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 269, 270). — Chlorid $C_{10}H_{15}ClN\cdot Cl$. F: 235°. Hygroskopisch. — Bromid $C_{10}H_{15}ClN\cdot Br$. F: 195°. — Chloroplatinat. F: 245° (v. B., K., W., *A.* **449**, 274).

Benzyl-[4-chlor-benzyl]-amin, 4-Chlor-dibenzylamin $C_{14}H_{14}NCl$ = $C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-benzylamin und Benzylchlorid oder aus Benzylamin und 4-Chlor-benzylchlorid, anfangs unter Kühlung, dann auf dem Wasserbad (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 267). — Kp_{13}: 195—196°. — Hydrochlorid. Blättchen (aus Alkohol). F: 268°. — Pikrat. F: 140°.

[2-Chlor-benzyl]-[4-chlor-benzyl]-amin, 2.4'-Dichlor-dibenzylamin $C_{14}H_{13}NCl_2$ = $C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 275). — Gelbliches Öl. Kp_{16}: 200—202°. — Hydrochlorid. F: 220°. — Pikrat. F: 129°.

[3-Chlor-benzyl]-[4-chlor-benzyl]-amin, 3.4'-Dichlor-dibenzylamin $C_{14}H_{13}NCl_2 = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 272, 273). — Flüssigkeit. Nicht unzersetzt destillierbar. — Hydrochlorid $C_{14}H_{13}NCl_2 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 236°. — Pikrat. F: 156°.

Bis-[4-chlor-benzyl]-amin, 4.4'-Dichlor-dibenzylamin $C_{14}H_{13}NCl_2 = (C_6H_4Cl \cdot CH_2)_2NH$ (H 1074). *B.* Neben 4-Chlor-benzylamin bei der Druckhydrierung von 4-Chlor-benzonitril bei Gegenwart von Nickel in Dekalin bei 160° (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 266). — Krystalle. F: 31°. Kp_{15}: 230°. — Pikrat. F: 187°.

Methyl-bis-[4-chlor-benzyl]-amin $C_{15}H_{15}NCl_2 = (C_6H_4Cl \cdot CH_2)_2N \cdot CH_3$. *B.* Neben Methyl-[4-chlor-benzyl]-amin beim Erwärmen von 4-Chlor-benzylbromid mit wäßrig-alkoholischer Methylamin-Lösung auf 30—40° (BAKER, *Soc.* **1929**, 1206). — Kp_5: ca. 200°.

Benzoyl-[4-chlor-benzylamin], N-[4-Chlor-benzyl]-benzamid $C_{14}H_{12}ONCl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (E I 466). *B.* Neben Benzylchlorid beim Erhitzen von Benzoyl-[4-chlor-dibenzylamin] mit Phosphorpentachlorid, anfangs auf dem Wasserbad, dann auf 110° (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 268). — Krystalle (aus Alkohol). F: 143° (v. B., KÜ., W.), 142,5° (korr.) (KINDLER, *Ar.* **1927**, 402).

Benzoyl-[4-chlor-dibenzylamin] $C_{21}H_{18}ONCl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Prismen (aus Alkohol). F: 82° (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 267). — Gibt mit Phosphorpentachlorid bei vorsichtigem Erhitzen auf 110° Benzylchlorid und Benzoyl-[4-chlor-benzylamin]; beim Destillieren der Schmelze mit Phosphorpentachlorid im Vakuum erhält man dagegen Benzylchlorid und 4-Chlor-benzylchlorid.

Benzoyl-[2.4'-dichlor-dibenzylamin] $C_{21}H_{17}ONCl_2 = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Cl$. F: 92° (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 275). — Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 110° 4-Chlor-benzylchlorid und Benzoyl-[2-chlor-benzylamin].

Benzoyl-[3.4'-dichlor-dibenzylamin] $C_{21}H_{17}ONCl_2 = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Cl$. F: 196° (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 272). — Liefert beim Schmelzen mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad und folgenden Erhitzen auf 110° 4-Chlor-benzylchlorid und Benzoyl-[3-chlor-benzylamin].

Benzoyl-[4.4'-dichlor-dibenzylamin], N.N-Bis-[4-chlor-benzyl]-benzamid $C_{21}H_{17}ONCl_2 = (C_6H_4Cl \cdot CH_2)_2N \cdot CO \cdot C_6H_5$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 119° (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 267). — Liefert beim Schmelzen mit Phosphorpentachlorid und folgenden Destillieren im Vakuum Benzonitril und 4-Chlor-benzylchlorid.

3-Brom-benzylamin $C_7H_8NBr = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Reduktion von 3-Brom-benzamid in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure mit hoher Stromdichte an einer Bleikathode bei 35—40° (KINDLER, *Ar.* **1927**, 401). — Kp: 244° bis 245° (korr.). — $C_7H_8NBr + HCl$. F: 218,5° (korr.; Gelbfärbung). Leicht löslich in Wasser. — $2 C_7H_8NBr + H_2PtCl_6$. Gelb. F: 250,5—251,5° (korr.; Zers.). Schwer löslich in Alkohol.

Trimethyl-[3-brom-benzyl]-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{16}ONBr = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht beim Behandeln von 3-Brom-benzylbromid mit alkoh. Trimethylamin-Lösung (BAKER, INGOLD, *Soc.* **1929**, 438). Das Pikrat erhält man bei längerem Aufbewahren von Trimethylbenzylammoniumpikrat mit Phenylbromcyannitromethan (E II **9**, 314) und Salpetersäure (B., I., *Soc.* **1929**, 439). — Das Bromid gibt beim Erhitzen im Vakuum auf 220° bis 225° wahrscheinlich 3-Brom-benzylbromid und nicht näher beschriebenes Dimethyl-[3-brom-benzyl]-amin. — Bromid $C_{10}H_{15}BrN \cdot Br$. Prismen (aus Alkohol + Ligroin). F: 216°. — Pikrat $C_{10}H_{15}BrN \cdot C_6H_2O_7N_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 150°.

4-Brom-benzylamin $C_7H_8NBr = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (H 1075). *B.* Neben Bis-[4-brom-benzyl]-amin bei der Druckhydrierung von 4-Brom-benzonitril bei Gegenwart von Nickel in Dekalin (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 268). Bei der elektrolytischen Reduktion von 4-Brom-benzamid in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure mit hoher Stromdichte an einer Bleikathode bei 35—40° (KINDLER, *Ar.* **1927**, 402). — F: 20° (v. B., KÜ., W.). Kp: 249,5—251,5° (korr.) (KI.); Kp_{15}: 126—127° (v. B., KÜ., W.). — Hydrochlorid (H 1075). F: 279° (v. B., KÜ., W.). — Carbonat (H 1075). F: 132° (korr.) (KI.). — Pikrat. F: 221° (v. B., KÜ., W.).

Trimethyl-[4-brom-benzyl]-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{16}ONBr = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Bromid $C_{10}H_{15}BrN \cdot Br$. F: 210° (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 270).

[4-Chlor-benzyl]-[4-brom-benzyl]-amin, 4-Chlor-4'-brom-dibenzylamin $C_{14}H_{13}NClBr = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Bei der Umsetzung von 4-Brom-benzylamin mit 4-Chlor-benzylchlorid (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 268). — Krystalle. F: 34°. Kp_{14}: 235° bis 238°. — Hydrochlorid. F: 280°. — Pikrat. F: 191°.

Bis-[4-brom-benzyl]-amin, 4.4'-Dibrom-dibenzylamin $C_{14}H_{13}NBr_2 = (C_6H_4Br \cdot CH_2)_2NH$ (H 1075). *B.* Neben 4-Brom-benzylamin bei der Druckhydrierung von 4-Brom-benzonitril in Gegenwart von Nickel in Dekalin (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 268).

Methyl-[4-chlor-benzyl]-[4-brom-benzyl]-amin $C_{15}H_{15}NClBr = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Erwärmen von Methyl-[4-chlor-benzyl]-amin mit 4-Brom-benzylchlorid (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 269). — Bräunlich. — Liefert beim Erwärmen mit Bromcyan auf 50—60° Methyl-[4-brom-benzyl]-cyanamid und 4-Chlor-benzylbromid. — Hydrochlorid $C_{15}H_{15}NClBr + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 182°. — Pikrat. Nadeln (aus Alkohol). F: 142°.

Benzoyl-[4-brom-benzylamin], N-[4-Brom-benzyl]-benzamid $C_{14}H_{12}ONBr = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Neben 4-Chlor-benzylchlorid beim Erhitzen von Benzoyl-[4-chlor-4'-brom-dibenzylamin] mit Phosphorpentachlorid auf 130° (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 269). — F: 143° (v. B., K., W., *A.* **449**, 268).

Benzoyl-[4-chlor-4'-brom-dibenzylamin] $C_{21}H_{17}ONClBr = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Cl$. F: 118° (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 269). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 130° 4-Chlor-benzylchlorid und Benzoyl-[4-brom-benzylamin].

Benzoyl-[4.4'-dibrom-dibenzylamin], N.N-Bis-[4-brom-benzyl]-benzamid $C_{21}H_{17}ONBr_2 = (C_6H_4Br \cdot CH_2)_2N \cdot CO \cdot C_6H_5$. Blättchen. F: 187° (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 268). — Beim Schmelzen mit Phosphorpentachlorid und folgenden Destillieren im Vakuum entsteht 4-Brom-benzylchlorid.

Methyl-[4-brom-benzyl]-cyanamid $C_9H_9N_2Br = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CN$. *B.* Neben 4-Chlor-benzylbromid beim Erwärmen von Methyl-[4-chlor-benzyl]-[4-brom-benzyl]-amin mit Bromcyan auf 50—60° (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 270). — Kp_{17}: 155—157°.

N-[4-Brom-benzyl]-N-benzoyl-glycin-äthylamid, N-[4-Brom-benzyl]-hippursäure-äthylamid $C_{18}H_{19}O_2N_2Br = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eindampfen von Hippursäure-äthylamid mit Natriummethylat-Lösung und Erwärmen des trockenen Rückstands mit 4-Brom-benzylbromid (GRÄNACHER, WOLF, WEIDINGER, *Helv.* **11**, 1239). — Nadeln (aus Äther). F: 134—136°. Schwer löslich in Äther, ziemlich schwer in kaltem Toluol.

Dimethyl-[4-jod-benzyl]-amin $C_9H_{12}NI = C_6H_4I \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Neben Dimethyl-bis-[4-jod-benzyl]-ammoniumbromid beim Aufbewahren von 3 Mol Dimethylamin mit 1 Mol 4-Jod-benzylbromid in Benzol (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 271). — Krystalle. F: 32°. Kp_{18}: 126—127°. — Gibt bei der Einw. von Bromcyan Dimethylcyanamid, 4-Jod-benzylbromid und Dimethyl-bis-[4-jod-benzyl]-ammoniumbromid. — Hydrochlorid. F: 210°. Leicht löslich in Alkohol. — Pikrat. F: 148°. Schwer löslich.

[4-Brom-benzyl]-[4-jod-benzyl]-amin, 4-Brom-4'-jod-dibenzylamin $C_{14}H_{13}NBrI = C_6H_4I \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 4-Brom-benzylamin und 4-Jod-benzylbromid (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 270). — Krystalle (aus Alkohol). F: 105—106°. — Zersetzt sich beim Destillieren. — Hydrochlorid $C_{14}H_{13}NBrI + HCl$. Blättchen. F: 248°. — Pikrat. F: 197°.

Dimethyl-bis-[4-jod-benzyl]-ammoniumhydroxyd $C_{16}H_{19}ONI_2 = (C_6H_4I \cdot CH_2)_2N(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht neben Dimethyl-[4-jod-benzyl]-amin beim Aufbewahren von 3 Mol Dimethylamin mit 1 Mol 4-Jod-benzylbromid in Benzol (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 271) sowie neben anderen Produkten bei der Einw. von Bromcyan auf Dimethyl-[4-jod-benzyl]-amin (v. B., K., W., *A.* **449**, 272). — Bromid $C_{16}H_{18}I_2N \cdot Br$. Krystalle. F: 229°. Schwer löslich in Alkohol und Äther.

Benzoyl-[4-jod-benzylamin], N-[4-Jod-benzyl]-benzamid $C_{14}H_{12}ONI = C_6H_4I \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Benzoyl-[4-brom-4'-jod-dibenzylamin] mit Phosphorpentachlorid auf 130° (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 271). — F: 133°.

Benzoyl-[4-brom-4'-jod-dibenzylamin] $C_{21}H_{17}ONBrI = C_6H_4I \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Br$. F: 119° (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 271). — Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 130° 4-Brom-benzylchlorid und Benzoyl-[4-jod-benzylamin].

2-Nitro-benzylamin $C_7H_8O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (H 1076; E I 466). *B.* Beim Behandeln von 2-Nitro-benzylchlorid mit alkoh. Ammoniak (HOLMES, INGOLD, *Soc.* **127**, 1811). In geringer Menge neben anderen Verbindungen bei langsamem Zusatz von Benzylamin zu überschüssiger Salpetersäure (D: 1,5) bei 0° (GOSS, INGOLD, WILSON, *Soc.* **1926**, 2455; vgl. H., INGOLD). Zur Bildung aus N-[2-Nitro-benzyl]-phthalimid durch Behandeln mit Salzsäure oder Salzsäure + Eisessig (H 1076) vgl. v. AUWERS, FRESE, *A.* **450**, 302. Beim Erwärmen von N-[2-Nitro-benzyl]-phthalimid mit Hydrazinhydrat in Alkohol und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit warmer Salzsäure (ING, MANSKE, *Soc.* **1926**, 2350). Das benzolsulfonsaure Salz entsteht bei mehrstündigem Kochen von α-[Methyl-(2-nitro-benzyl)-ketoxim]-benzolsulfonat mit absol. Alkohol und 1 Mol Wasser; analog erhält man das p-toluolsulfonsaure Salz (NEBER,

v. FRIEDOLSHEIM, *A.* **449**, 131, 132). — Hydrochlorid $C_7H_8O_2N_2 + HCl$ (H 1076). F: 248° (Zers.) (H., INGOLD; G., INGOLD, W.; ING, M.). — Nitrat. Prismen (aus Wasser). F: 174° (Zers.) (H., INGOLD; G., INGOLD, W.). — Benzolsulfonat $C_7H_8O_2N_2 + C_6H_6O_3S$. Krystalle (aus Alkohol). F: 167° (N., v. F.). — p-Toluolsulfonat $C_7H_8O_2N_2 + C_7H_8O_3S$. Krystalle (aus Alkohol). F: 168° (N., v. F.).

Methyl-[2-nitro-benzyl]-amin $C_8H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$ (H 1076). *B.* Beim Aufbewahren eines Gemisches aus 5 g 3-Nitro-benzylchlorid, 30 cm³ Alkohol und 30 cm³ 33%iger wäßriger Methylamin-Lösung (HOLMES, INGOLD, *Soc.* **127**, 1814). — Hydrochlorid (H 1076). Hellgelbe Prismen (aus Wasser).

Dimethyl-[2-nitro-benzyl]-amin $C_9H_{12}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Nitro-benzylchlorid und überschüssigem Dimethylamin in Alkohol (STEDMAN, *Soc.* **1927**, 1904; BENNETT, WILLIS, *Soc.* **1929**, 264). Beim Kochen der Verbindung aus Hexamethylentetramin und 2-Nitro-benzylchlorid (Syst. Nr. 4013) mit Ameisensäure (SOMMELET, GUIOTH, *C. r.* **174**, 689; B., W.). — Gelbes Öl. Kp_{16}: 133° (B., W.). — Hydrochlorid $C_9H_{12}O_2N_2 + HCl$. Prismen (aus Alkohol + Aceton). F: 215° (B., W.), ca. 221° (ST.). Leicht löslich in Wasser (B., W.). — Pikrat $C_9H_{12}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 143° (B., W.). Leicht löslich in siedendem Alkohol.

Trimethyl-[2-nitro-benzyl]-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{16}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Behandeln von 2-Nitro-benzylchlorid mit alkoh. Trimethylamin-Lösung (ING, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1667). — Das Fluorid liefert bei der Destillation im Vakuum 2-Nitro-benzaldehyd und andere Produkte (INGOLD, INGOLD, *Soc.* **1928**, 2262). — Perchlorat $C_{10}H_{15}O_2N_2 \cdot ClO_4$. Nadeln (aus verd. Perchlorsäure). F: 166° (ING, R.). Gibt beim Kochen mit 20%iger Natronlauge neben anderen Produkten 2-Nitro-toluol.

Diäthyl-[2-nitro-benzyl]-amin $C_{11}H_{16}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ (E I 466). Zur Bildung durch Nitrieren von Diäthylbenzylamin mit Salpeterschwefelsäure (vgl. E I 466) bei —10° bis 0° vgl. FLÜRSCHEIM, HOLMES, *Soc.* **1926**, 1567; vgl. a. GOSS, INGOLD, WILSON, *Soc.* **1926**, 2459; BAKER, I., *Soc.* **1930**, 440. — Kp_{13}: 144° (BENNETT, WILLIS, *Soc.* **1929**, 264). Löslichkeit in Trimethylenglykol zwischen 75° (2,28 Mol-%) und 94,5° (2,96 Mol-%): BE., WILLIS. Lösungsvermögen für Naphthalin zwischen 8,4° und 42,3°: BE., WILLIS. — Pikrat (E I 466). F: 122° (FL., H.).

Phenyl-[2-nitro-benzyl]-amin, [2-Nitro-benzyl]-anilin $C_{13}H_{12}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 1076). 100 cm³ 94%iger Alkohol lösen bei 16° 4,531 g; leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, sehr leicht in siedendem Alkohol (ELBS, GAUMER, *J. pr.* [2] **108**, 235). — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in siedender wäßrig-alkoholischer Natriumacetat-Lösung an einer Nickelkathode 2.2'-Bis-anilinomethyl-azoxybenzol (Syst. Nr. 2216), 2.2'-Bis-anilinomethyl-azobenzol (Syst. Nr. 2173) und 2.2'-Bis-anilinomethyl-hydrazobenzol (als entsprechendes Benzidin charakterisiert).

Dimethyl-phenyl-[2-nitro-benzyl]-ammoniumhydroxyd $C_{15}H_{18}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2(C_6H_5) \cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht bei monatelangem Aufbewahren von 2-Nitro-benzylchlorid mit Dimethylanilin (BAW, *Soc.* **1927**, 1398). — Chlorid $C_{15}H_{17}O_2N_2 \cdot Cl$. Blaßgelbe Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 99,5°. Färbt sich beim Aufbewahren oberflächlich grün.

o-Tolyl-[2-nitro-benzyl]-amin, [2-Nitro-benzyl]-o-toluidin $C_{14}H_{14}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (H 1078). Grünlichgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 96—97° (ELBS, GAUMER, *J. pr.* [2] **108**, 237). 100 cm³ 94%iger Alkohol lösen bei 16° 1,34 g. — Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in siedender wäßrig-alkoholischer Natriumacetat-Lösung an einer Nickelkathode 2.2'-Bis-o-toluidinomethyl-azoxybenzol, 2.2'-Bis-o-toluidinomethyl-azobenzol und bei weiterer Reduktion 2.2'-Bis-o-toluidinomethyl-hydrazobenzol sowie [2-Amino-benzyl]-o-toluidin.

p-Tolyl-[2-nitro-benzyl]-amin, [2-Nitro-benzyl]-p-toluidin $C_{14}H_{14}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (H 1078). Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in siedender wäßrig-alkoholischer Natriumacetatlösung an einer Nickelkathode 2.2'-Bis-p-toluidinomethyl-azoxybenzol, 2.2'-Bis-p-toluidinomethyl-azobenzol, bei weiterer Reduktion 2.2'-Bis-p-toluidinomethyl-hydrazobenzol (ELBS, GAUMER, *J. pr.* [2] **108**, 238).

Bis-[2-nitro-benzyl]-amin, 2.2'-Dinitro-dibenzylamin $C_{14}H_{13}O_4N_3 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2NH$ (H 1078; E I 466). F: 101° (HOLMES, INGOLD, *Soc.* **127**, 1815). — $C_{14}H_{13}O_4N_3 + HCl$ (H 1078; E I 466). F: 238° (Zers.). — $C_{14}H_{13}O_4N_3 + HNO_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 200° bis 203° (Zers.).

Methyl-bis-[2-nitro-benzyl]-amin $C_{15}H_{15}O_4N_3 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot CH_3$ (H 1078). *B.* Zur Bildung aus 2-Nitro-benzylchlorid und Methylamin in wäßr. Alkohol (H 1078) vgl. HOLMES, INGOLD, *Soc.* **127**, 1817. In geringer Menge neben Methyl-bis-[3-nitro-benzyl]-amin und Methyl-bis-[4-nitro-benzyl]-amin bei der Einw. von 95%iger Salpetersäure auf Methyldibenzylamin bei 0° (HOLMES, INGOLD, *Soc.* **127**, 1816; GOSS, INGOLD, WILSON, *Soc.* **1926**,

2450, 2458). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 63° (H., I.). — Hydrochlorid $C_{15}H_{15}O_4N_3$ + HCl. Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 216° (H., I.). — Nitrat (H 1078). Hellgelbe Prismen (aus verd. Salpetersäure). F: 125° (Zers.) (H., I.).

Acetyl-[2-nitro-benzylamin], N-[2-Nitro-benzyl]-acetamid $C_9H_{10}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 1081). *B.* Beim Erwärmen von α-Methyl-[2-nitro-benzyl]-ketoxim oder β-Methyl-[2-nitro-benzyl]-ketoxim mit konz. Schwefelsäure auf 65—70° (NEBER, HARTUNG, RUOPP, *B.* 58, 1243). — F: 99—100° (N., H., R.), 99° (GOSS, INGOLD, WILSON, *Soc.* **1926**, 2452).

Acetyl-[2.2'-dinitro-dibenzylamin], N.N-Bis-[2-nitro-benzyl]-acetamid $C_{16}H_{15}O_5N_3 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2N\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2.2'-Dinitro-dibenzylamin mit Acetanhydrid (HOLMES, INGOLD, *Soc.* **127**, 1820). In geringer Ausbeute neben Acetyl-[3.3'-dinitro-dibenzylamin] und Acetyl-[4.4'-dinitro-dibenzylamin] bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) auf Acetyldibenzylamin bei 0° (GOSS, INGOLD, WILSON, *Soc.* **1926**, 2460; vgl. H., I.). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 154° (H., I.).

o-Toluylsäure-[2-nitro-benzylamid] $C_{15}H_{14}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (H 1081). F: 139° (v. AUWERS, FRESE, *A.* **450**, 301). Leicht löslich in Eisessig und Aceton, schwer in Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther.

[d-Camphersäure]-mono-[2-nitro-benzylamid] $C_{17}H_{22}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_5H_5(CH_3)_3\cdot CO_2H$. Vgl. hierzu SINGH, BISWAS, *Soc.* **125**, 1897.

3-Nitro-benzylamin $C_7H_8O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH_2$ (H 1083). *B.* Beim Behandeln von 3-Nitro-benzylchlorid mit alkoh. Ammoniak (GOSS, INGOLD, WILSON, *Soc.* **1926**, 2452; vgl. HOLMES, INGOLD, *Soc.* **127**, 1812). Neben 4-Nitro-benzylamin und wenig 2-Nitro-benzylamin bei der Einw. von überschüssiger Salpetersäure (D: 1,5) auf Benzylamin; wird bei 100° als Hauptprodukt erhalten (ING, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1661; R., *Chem. and Ind.* **1926**, 10; GOSS, INGOLD, WILSON, *Soc.* **1926**, 2452, 2456). Aus N-[3-Nitro-benzyl]-phthalimid (vgl. H 1083) beim Erhitzen mit Schwefelsäure (INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* **121**, 2385) und beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat in Alkohol und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit warmer Salzsäure (ING, MANSKE, *Soc.* **1926**, 2350). Trennung von 4-Nitro-benzylamin mit Hilfe der Dichromate und Pikrate: G., INGOLD, W., *Soc.* **1926**, 2453. — Hydrochlorid. Blättchen. F: 225° (Zers.) (G., INGOLD, W.), 220° (ING, M.). — Dichromat. Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser (G., INGOLD, W.). Zersetzt sich beim Erhitzen. — Nitrat. Nadeln. F: 187° (Zers.) (G., INGOLD, W.), 181—182° (ING, M.). — Pikrat $C_7H_8O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Prismen. F: 197° (G., INGOLD, W.). Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Methyl-[3-nitro-benzyl]-amin $C_8H_{10}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Aufbewahren von 3-Nitro-benzylchlorid mit Methylamin in verd. Alkohol (HOLMES, INGOLD, *Soc.* **127**, 1814). Als Hauptprodukt bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) auf Methylbenzylamin bei ca. 100° (H., I., *Soc.* **127**, 1814; vgl. GOSS, I., WILSON, *Soc.* **1926**, 2461). — Öl. — Hydrochlorid $C_8H_{10}O_2N_2$ + HCl. Nadeln (aus Alkohol). F: 182°. — Nitrat. Nadeln (aus verd. Salpetersäure). F: 150°.

Dimethyl-[3-nitro-benzyl]-amin $C_9H_{12}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzylchlorid und Dimethylamin in Alkohol (STEDMAN, *Soc.* **1927**, 1906; BENNETT, WILLIS, *Soc.* **1929**, 264). Beim Kochen der Verbindung aus Hexamethylentetramin und 3-Nitro-benzylchlorid mit Ameisensäure (SOMMELET, GUIOTH, *C. r.* **174**, 689; GOSS, INGOLD, WILSON, *Soc.* **1926**, 2458). Als Hauptprodukt bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) auf Dimethylbenzylamin bei 0° (G., I., W.). — Gelbes Öl. Kp_{16}: 144° (B., W.). — Hydrochlorid $C_9H_{12}O_2N_2$ + HCl. Prismen (aus Alkohol). F: 230° (ST.). — Pikrat. Gelbe mikroskopische Krystalle. F: 217° (B., W.). Schwer löslich in siedendem Alkohol.

Trimethyl-[3-nitro-benzyl]-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{16}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht aus 3-Nitro-benzylchlorid und Trimethylamin in Alkohol (ING, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1667). Das Pikrat bildet sich beim Erwärmen von Dimethyl-[3-nitro-benzyl]-amin mit 2.4.6-Trinitro-anisol in Benzol (GOSS, HANHART, INGOLD, *Soc.* **1927**, 260). Das Nitrat und das Pikrat entstehen als Hauptprodukte beim Nitrieren der entsprechenden Salze des Trimethylbenzylammoniumhydroxyds mit Salpetersäure (D: 1,5) bei —5° bis 0° (ING, R.; G., H., INGOLD, *Soc.* **1927**, 260). — Das Fluorid liefert bei der Destillation im Vakuum 3-Nitro-benzaldehyd und andere Produkte (INGOLD, INGOLD, *Soc.* **1928**, 2262). — Permanganat. Dunkelkarminrote Krystalle (ING, R.). Schwer löslich in Sodalösung. — Nitrat. Prismen oder Tafeln (aus verd. Salpetersäure). F: 251° (Zers.) (ING, R.). Sehr schwer löslich in verd. Salpetersäure. Zersetzt sich beim Kochen mit 20%iger Natronlauge. — Pikrat $C_{10}H_{15}O_2N_2\cdot C_6H_2O_7N_3$. F: 180—180,5° (G., H., INGOLD). Sehr schwer löslich in siedendem Methanol und Alkohol.

Diäthyl-[3-nitro-benzyl]-amin $C_{11}H_{16}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$ (E I 466). Zur Bildung durch Nitrierung von Diäthylbenzylamin mit Salpeterschwefelsäure (E I 466) vgl. FLÜRSCHEIM, HOLMES, *Soc.* **1926**, 1569; GOSS, INGOLD, WILSON, *Soc.* **1926**, 2459; BAKER, INGOLD,

Soc. **1930**, 435, 440. — Kp_{13}: 158° (BENNETT, WILLIS, *Soc.* **1929**, 264). Löslichkeit in Trimethylenglykol bei 76,5° (2,75 Mol-%) und 90° (3,30 Mol-%) und Lösungsvermögen für Naphthalin zwischen 11,3° und 37,5°: BE., WILLIS. — Pikrat (vgl. E I 466). F: 151° (BE., WILLIS).

Triäthyl-[3-nitro-benzyl]-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{22}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_3 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Diäthyl-[3-nitro-benzyl]-amin und Äthyljodid (GOSS, INGOLD, WILSON, *Soc.* **1926**, 2450). Das Pikrat erhält man als Hauptprodukt bei der Einw. von überschüssiger Salpetersäure (D: 1,5) auf Triäthylbenzylammoniumpikrat bei —5° oder +20° (G., I., W.). — Pikrat. Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 149°.

Phenyl-[3-nitro-benzyl]-amin, [3-Nitro-benzyl]-anilin $C_{13}H_{12}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 1083; E I 466). *B.* Neben wenig [4-Nitro-benzyl]-anilin beim Behandeln von Benzylanilin mit Salpeterschwefelsäure bei 0° (REILLY, MOORE, DRUMM, *Soc.* **1928**, 564). — F: 84,5—85°.

Dimethyl-phenyl-[3-nitro-benzyl]-ammoniumhydroxyd $C_{15}H_{18}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2(C_6H_5) \cdot OH$. — Chlorid $C_{15}H_{17}O_2N_2 \cdot Cl$. *B.* Aus 3-Nitro-benzylchlorid und Dimethylanilin (BAW, *J. indian chem. Soc.* **3**, 102; *C.* **1926** II, 1643). F: 144°.

Butyl-phenyl-[3-nitro-benzyl]-amin, Butyl-[3-nitro-benzyl]-anilin $C_{17}H_{20}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-benzylchlorid mit 2 Mol Butylanilin auf 130—140° (REILLY, DRUMM, CREEDON, *Soc.* **1929**, 643). Bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure auf Butylbenzylanilin bei 0° (R., DR., CR.). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 44—45°. Leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol, schwerer in kaltem Alkohol.

Bis-[3-nitro-benzyl]-amin, 3.3'-Dinitro-dibenzylamin $C_{14}H_{13}O_4N_3 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2NH$. *B.* Beim Aufbewahren von 3-Nitro-benzylchlorid mit 5 Tln. 10%igem alkoholischem Ammoniak (HOLMES, INGOLD, *Soc.* **127**, 1815). Als Hauptprodukt beim Behandeln von Dibenzylamin mit Salpetersäure (D: 1,5) bei 0° (GOSS, INGOLD, WILSON, *Soc.* **1926**, 2456; vgl. a. H., INGOLD; ING, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1665). — Citronengelbe Prismen (aus Alkohol oder Äther). F: 83,5° (H., INGOLD). — Hydrochlorid. Gelbliche Prismen (aus verd. Salzsäure). F: 253° (H., INGOLD). — Nitrat $C_{14}H_{13}O_4N_3 + HNO_3$. Gelbliche Nadeln. F: 235° (Zers.) (H., INGOLD). Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Methyl-bis-[3-nitro-benzyl]-amin $C_{15}H_{15}O_4N_3 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot CH_3$. *B.* Beim Aufbewahren eines Gemisches aus 5 g 3-Nitro-benzylchlorid, 30 cm³ absol. Alkohol und 15 cm³ 33%iger wäßriger Methylamin-Lösung (HOLMES, INGOLD, *Soc.* **127**, 1817). Als Hauptprodukt bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) auf Methyldibenzylamin unter Eiskühlung (ING, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1666; GOSS, INGOLD, WILSON, *Soc.* **1926**, 2458). — Nadeln (aus Alkohol). F: 83—84° (H., INGOLD; ING, R.). — Hydrochlorid $C_{15}H_{15}O_4N_3 + HCl$. Bräunliche Prismen (aus Alkohol). F: 223—224° (H., INGOLD). — Nitrat. Hellgelbe Prismen (aus verd. Salpetersäure). F: 163° (Zers.) (H., INGOLD).

Phenyl-bis-[3-nitro-benzyl]-amin, Bis-[3-nitro-benzyl]-anilin $C_{20}H_{17}O_4N_3 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Anilin mit 2 Mol 3-Nitro-benzylchlorid in Alkohol (REILLY, DRUMM, CREEDON, *Soc.* **1929**, 644). Bei der Einw. von Kaliumnitrat und Schwefelsäure auf Dibenzylanilin bei Raumtemperatur (R., DR., CR.). — Gelbe Prismen (aus Alkohol + Essigester). F: 129—130°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Essigester, schwer in kaltem Alkohol, Äther und Eisessig.

Tris-[3-nitro-benzyl]-amin, 3.3'.3''-Trinitro-tribenzylamin $C_{21}H_{18}O_6N_4 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_3N$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-benzylchlorid mit Ammoniak (D: 0,880) im Rohr auf 100° (GOSS, INGOLD, WILSON, *Soc.* **1926**, 2457). Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) auf Tribenzylamin bei 0° (G., I., W.). — Nadeln (aus Äthylacetat). F: 163°. Unlöslich in Methanol.

Benzyliden-[3-nitro-benzylamin] $C_{14}H_{12}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd und 3-Nitro-benzylamin in Äther bei Zimmertemperatur (INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* **121**, 2385). — Prismen (aus Alkohol). F: 32,5—32,7° (SHOPPEE, *Soc.* **1932**, 704). — Ist gegen Wasser und verd. Alkalien beständig; wird durch verd. Mineralsäuren in die Komponenten zerlegt (I., P.). Gibt mit 1 Mol 3-Nitro-benzaldehyd in absol. Alkohol fast quantitativ Benzaldehyd und [3-Nitro-benzyliden]-[3-nitro-benzylamin]; reagiert analog mit 4-Nitro-benzaldehyd (I., *Soc.* **127**, 1145). Liefert beim Aufbewahren mit [3-Nitro-benzyliden]-benzylamin in trockenem Benzol oder Äther quantitativ [3-Nitro-benzyliden]-[3-nitro-benzylamin] und Benzylidenbenzylamin; reagiert analog mit [4-Nitro-benzyliden]-benzylamin beim Zusammenschmelzen bei 60° (I., P., *Soc.* **121**, 2803).

[3-Nitro-benzyliden]-[3-nitro-benzylamin] $C_{14}H_{11}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzaldehyd und 3-Nitro-benzylamin in Äther (INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* **121**, 2801). — Blättchen (aus Alkohol oder Benzol). F: 141° (I., P., *Soc.* **121**, 2801). Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in Essigester, ziemlich schwer löslich in kaltem Benzol und Alkohol. — Gleichgewicht der Reaktion [3-Nitro-benzyliden]-[3-nitro-benzylamin] + 4-Nitro-

benzaldehyd ⇌ [4-Nitro-benzyliden]-[3-nitro-benzylamin] + 3-Nitro-benzaldehyd: I., *Soc.* **127**, 1144; Gleichgewicht der Reaktion [3-Nitro-benzyliden]-[3-nitro-benzylamin] + [4-Nitro-benzyliden]-[4-nitro-benzylamin] ⇌ [3-Nitro-benzyliden]-[4-nitro-benzylamin] + [4-Nitro-benzyliden]-[3-nitro-benzylamin]: I., P., *Soc.* **121**, 2800.

[4-Nitro-benzyliden]-[3-nitro-benzylamin] $C_{14}H_{11}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzaldehyd und 3-Nitro-benzylamin in Äther (INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* **121**, 2386). — Nadeln (aus Essigester). F: 115° (I., P.). — Ist gegen Wasser und Alkalien beständig; wird durch verd. Mineralsäuren in die Komponenten zerlegt (I., P., *Soc.* **121**, 2385). Gleichgewicht der Reaktion [4-Nitro-benzyliden]-[3-nitro-benzylamin] + 3-Nitro-benzaldehyd ⇌ [3-Nitro-benzyliden]-[3-nitro-benzylamin] + 4-Nitro-benzaldehyd: I., *Soc.* **127**, 1144; Gleichgewicht der Reaktion [4-Nitro-benzyliden]-[3-nitro-benzylamin] + [3-Nitro-benzyliden]-[4-nitro-benzylamin] ⇌ [3-Nitro-benzyliden]-[3-nitro-benzylamin] + [4-Nitro-benzyliden]-[4-nitro-benzylamin]: I., P., *Soc.* **121**, 2800.

Acetyl-[3-nitro-benzylamin], N-[3-Nitro-benzyl]-acetamid $C_9H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 1084). Über Bildung bei der Nitrierung von Acetylbenzylamin vgl. Goss, INGOLD, WILSON, *Soc.* **1926**, 2459. — F: 107° (G., I., W., *Soc.* **1926**, 2452).

N-Methyl-N-[3-nitro-benzyl]-acetamid $C_{10}H_{12}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Methyl-[3-nitro-benzyl]-amin-hydrochlorid mit Acetanhydrid und Natriumacetat (HOLMES, INGOLD, *Soc.* **127**, 1818). Über Bildung bei der Nitrierung von N-Methyl-N-benzyl-acetamid vgl. Goss, I., WILSON, *Soc.* **1926**, 2460. — Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 56—57° (H., I.).

N-[3-Nitro-benzyl]-acetanilid $C_{15}H_{14}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ (vgl. H 1084). *B.* Durch Erhitzen von [3-Nitro-benzyl]-anilin mit Acetanhydrid und Natriumacetat (REILLY, MOORE, DRUMM, *Soc.* **1928**, 564). — Tafeln (aus Benzol + Petroläther). F: 66—67°.

Acetyl-[3.3'-dinitro-dibenzylamin], N.N-Bis-[3-nitro-benzyl]-acetamid $C_{16}H_{15}O_5N_3 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3.3'-Dinitro-dibenzylamin mit Acetanhydrid (HOLMES, INGOLD, *Soc.* **127**, 1820). Als Hauptprodukt beim Kochen von Acetyl-dibenzylamin mit 70%iger Salpetersäure (H., I., *Soc.* **127**, 1819; vgl. a. Goss, I., WILSON, *Soc.* **1926**, 2460). — Gelbliche Prismen. F: 146° (H., I.).

N-[3-Nitro-benzyl]-benzanilid $C_{20}H_{16}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Benzoylierung von [3-Nitro-benzyl]-anilin (REILLY, MOORE, DRUMM, *Soc.* **1928**, 564). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 103°.

Höherschmelzendes [d-Camphersäure]-α(oder β)-[3-nitro-benzylamid] $C_{17}H_{22}O_5N_2$, Formel I oder II. *B.* Neben geringen Mengen des niedrigerschmelzenden Isomeren (s. u.) beim Kochen von [d-Camphersäure]-[3-nitro-benzylimid] mit alkoh. Kalilauge (SINGH, BISWAS, *Soc.* **125**,

I. $H_2C—C(CH_3) \cdot CO_2H$ / $C(CH_3)_2$ / $H_2C—CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$

II. $H_2C—C(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ / $C(CH_3)_2$ / $H_2C—CH \cdot CO_2H$

1897). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 179° (S., B.). $[M]_D^{22-25}$: +80° (Chloroform; c = 2), +95° (Aceton; c = 2), +107° (Alkohol; c = 3), +109° (Methanol; c = 1,6); Rotationsdispersion in den genannten Lösungsmitteln: S., PURI, *Soc.* **1926**, 508. Ziemlich schwer löslich in verd. Alkohol (S., B.).

Niedrigerschmelzendes [d-Camphersäure]-β(oder α)-[3-nitro-benzylamid] $C_{17}H_{22}O_5N_2$, Formel II oder I. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 134° (SINGH, BISWAS, *Soc.* **125**, 1897). Ziemlich leicht löslich in verd. Alkohol.

4-Nitro-benzylamin $C_7H_8O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (H 1084; E I 466). *B.* Beim Behandeln von 4-Nitro-benzylchlorid mit alkoh. Ammoniak (Goss, INGOLD, WILSON, *Soc.* **1926**, 2452; vgl. HOLMES, INGOLD, *Soc.* **127**, 1811). Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von überschüssiger Salpetersäure (D: 1,5) auf Benzylamin bei 0° (ING, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1660; R., *Chem. and Ind.* **1926**, 10; G., INGOLD, W.). Aus N-[4-Nitro-benzyl]-phthalimid (vgl. H 1084) durch Kochen mit starker Schwefelsäure (INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* **121**, 2385; BRADY, KLEIN, *Soc.* **1927**, 888) oder durch Erwärmen mit Hydrazinhydrat in Alkohol und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit warmer Salzsäure (ING, MANSKE, *Soc.* **1926**, 2350). Trennung von 3-Nitro-benzylamin mit Hilfe der Dichromate und Pikrate: G., INGOLD, W., *Soc.* **1926**, 2453. — Absorptionsspektrum in Alkohol und alkoh. Kalilauge: MOIR, *Soc.* **125**, 1549, 1551. — Hydrochlorid (H 1084; E I 466). F: 256° (Zers.) (G., INGOLD, W.), 250° (Ing, M.). — Dichromat. Ziemlich leicht löslich in Wasser (G., INGOLD, W.). Zersetzt sich beim Erhitzen. — Nitrat (H 1084). F: 218° (ING, M.), 214° (Zers.) (G., INGOLD, W.). — Pikrat $C_7H_8O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 194° (G., INGOLD, W.). Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Methyl-[4-nitro-benzyl]-amin $C_8H_{10}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$ (H 1084). *B.* Zur Bildung aus 4-Nitro-benzylchlorid und Methylamin vgl. HOLMES, INGOLD, *Soc.* **127**, 1814). Bildung bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) auf Methylbenzylamin bei 0°: GOSS, I., WILSON, *Soc.* **1926**, 2461. — $C_8H_{10}O_2N_2 + HCl$ (H 1084). F: 226° (H., I.).

Dimethyl-[4-nitro-benzyl]-amin $C_9H_{12}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$ (H 1084). *B.* Zur Bildung aus 4-Nitro-benzylchlorid und Dimethylamin vgl. STEDMAN, *Soc.* **1927**, 1905; BENNETT, WILLIS, *Soc.* **1929**, 264. Beim Kochen der Verbindung aus Hexamethylentetramin und 4-Nitro-benzylchlorid mit Ameisensäure (SOMMELET, GUIOTH, *C. r.* **174**, 689; GOSS, INGOLD, WILSON, *Soc.* **1926**, 2458). Neben Dimethyl-[3-nitro-benzyl]-amin bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) auf Dimethylbenzylamin bei 0° (GOSS, I., WILSON). — Kp_{18}: 146—148° (GOSS, I., WILSON); Kp_{16}: 146° (B., WILLIS). — $C_9H_{12}O_2N_2 + HCl$. Gelbliche Tafeln (aus Aceton + Alkohol). F: 188° (ST.). — Pikrat. Gelbe Prismen. F: 149° (B., WILLIS). Schwer löslich in heißem Alkohol. — Oxalat. Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 155° (ST.).

Trimethyl-[4-nitro-benzyl]-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{16}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ (vgl. H 1084). *B.* Salze des Trimethyl-[4-nitro-benzyl]-ammoniumhydroxyds entstehen: Aus 4-Nitro-benzylchlorid oder 4-Nitro-benzylbromid und Trimethylamin in Alkohol (ING, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1668; INGOLD, INGOLD, *Soc.* **1928**, 2262). Aus Dimethyl-[4-nitro-benzyl]-amin beim Behandeln mit Methyljodid (STEDMAN, *Soc.* **1927**, 1905) und beim Erwärmen mit 2.4.6-Trinitro-anisol in Benzol (GOSS, HANHART, INGOLD, *Soc.* **1927**, 260). Über Bildung von Salzen beim Nitrieren von Salzen des Trimethylbenzylammoniumhydroxyds mit Salpetersäure (D: 1,5) in der Kälte vgl. ING, R.; G., H., INGOLD. — Das Fluorid gibt beim Destillieren im Vakuum 4-Nitro-benzaldehyd und andere Produkte (INGOLD, INGOLD). Zersetzung des Nitrats durch Natronlauge: ING, R. — Jodid $C_{10}H_{15}O_2N_2\cdot I$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 198° (ST.). Leichter löslich in siedendem Alkohol als Trimethyl-[3-nitro-benzyl]-ammoniumjodid. — Nitrat $C_{10}H_{15}O_2N_2\cdot NO_3$ (bei 120°). Prismen (aus verd. Salpetersäure). F: 211° (Zers.) (ING, R.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, schwer in verdünnter, leichter in konzentrierter Salpetersäure. Die wäßr. Lösung benetzt Glas nicht. — Pikrat $C_{10}H_{15}O_2N_2\cdot C_6H_2O_7N_3$. Blättchen oder Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 194° (G., H., INGOLD, *Soc.* **1927**, 261).

Diäthyl-[4-nitro-benzyl]-amin $C_{11}H_{16}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$ (E I 466). Zur Bildung bei der Nitrierung von Diäthylbenzylamin (E I 466) vgl. FLÜRSCHEIM, HOLMES, *Soc.* **1926**, 1569; GOSS, INGOLD, WILSON, *Soc.* **1926**, 2459; BAKER, INGOLD, *Soc.* **1930**, 440. — Kp_{13}: 160° (BENNETT, WILLIS, *Soc.* **1929**, 264, 265). Löslichkeit in Trimethylenglykol zwischen 65° (2,32 Mol-%) und 78° (2,80 Mol-%) und Lösungsvermögen für Naphthalin zwischen 7,7° und 43,5°: BE., WILLIS.

Triäthyl-[4-nitro-benzyl]-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{22}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_3\cdot OH$ (vgl. H 1085). *B.* Das Jodid entsteht aus Diäthyl-[4-nitro-benzyl]-amin und Äthyljodid (GOSS, INGOLD, WILSON, *Soc.* **1926**, 2450). Über Bildung des Pikrats bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) auf Triäthylbenzylammoniumpikrat vgl. G., I., W., *Soc.* **1926**, 2451. — Pikrat. Gelbe Prismen. F: 155°.

Phenyl-[4-nitro-benzyl]-amin, [4-Nitro-benzyl]-anilin $C_{13}H_{12}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$ (H 1085). Über Bildung beim Behandeln von Benzylanilin mit Salpeterschwefelsäure bei 0° vgl. REILLY, MOORE, DRUMM, *Soc.* **1928**, 564. — Gelbe Tafeln (aus Petroläther). F: 70—72° (R., M., D.), 69° (unter Rotfärbung) (ELBS, GAUMER, *J. pr.* [2] **108**, 234). 100 cm^3 94%iger Alkohol lösen bei 18° 2,56, bei 78° 47,97 g (E., G.). Mäßig löslich in Petroläther (E., G.). — Liefert bei der Reduktion mit Zink und wäßrig-alkoholischer Natronlauge sowie bei der elektrolytischen Reduktion an Nickelkathoden in siedender wäßrig-alkoholischer Natriumacetat-Lösung „Dianilido-p-azoxystilben“ $\begin{matrix} C_6H_5\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_4\cdot N:O \\ \| \qquad\quad \| \\ C_6H_5\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_4\cdot N \end{matrix}$ (?) (Syst. Nr. 3750) (E., G.; E., NACKEN, HOFMANN, *J. pr.* [2] **108**, 240)[1]).

Diphenyl-[4-nitro-benzyl]-amin $C_{19}H_{16}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Nitro-benzylchlorid mit Diphenylamin bei Gegenwart von Natriumacetat und etwas Jod auf 95—100° (DESAI, *J. indian Inst. Sci.* **7**, 243; *C.* **1925** I, 1298). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 93,5°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin.

Bis-[4-nitro-benzyl]-amin, 4.4'-Dinitro-dibenzylamin $C_{14}H_{13}O_4N_3 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2NH$ (H 1086; E I 467). *B.* Beim Aufbewahren von 4-Nitro-benzylchlorid mit 5 Tln. 10%igem alkoholischem Ammoniak (vgl. H 1086) (HOLMES, INGOLD, *Soc.* **127**, 1816). Neben Bis-[3-nitro-benzyl]-amin beim Nitrieren von Dibenzylamin mit Salpetersäure (D: 1,5) bei 0° (GOSS, INGOLD, WILSON, *Soc.* **1926**, 2456; vgl. ING, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1665). — Hydro-

[1]) Zur Konstitution des Curcumins S (H 11, 90), das mit obiger Verbindung eine gewisse Verwandtschaft besitzt, vgl. I. G. Farbenind. nach *Ann. Rep. Progr. appl. Chem.* **32** [1947], 59.

chlorid (H 1086). Nadeln (aus Wasser). F: 217—218° (H., INGOLD). — Nitrat $C_{14}H_{13}O_4N_3 + HNO_3$. Gelbliche Blättchen (aus verd. Salpetersäure). F: 210—211° (Zers.) (H., INGOLD). Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Methyl-bis-[4-nitro-benzyl]-amin $C_{15}H_{15}O_4N_3 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot CH_3$ (H 1086). *B.* Zur Bildung aus 4-Nitro-benzylchlorid und Methylamin vgl. HOLMES, INGOLD, *Soc.* **1927**, 1817. Neben isomeren Verbindungen bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) auf Methyl-dibenzylamin bei 0° (H., INGOLD, *Soc.* **127**, 1816; ING, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1666; GOSS, INGOLD, WILSON, *Soc.* **1926**, 2458). — Hydrochlorid $C_{15}H_{15}O_4N_3 + HCl$. Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 204—205° (H., INGOLD). — Nitrat. Gelbliche Prismen (aus Wasser). F: 146° (H., INGOLD).

Dimethyl-bis-[4-nitro-benzyl]-ammoniumhydroxyd $C_{16}H_{19}O_5N_3 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N(CH_3)_2 \cdot OH$. — Chlorid $C_{16}H_{18}O_4N_3 \cdot Cl$. *B.* Neben Dimethyl-[4-nitro-benzyl]-amin beim Aufbewahren von 4-Nitro-benzylchlorid mit etwas mehr als 2 Mol Dimethylamin in Alkohol (STEDMAN, *Soc.* **1927**, 1905). Prismen (aus Alkohol). F: ca. 176°. Löslich in Wasser.

Tris-[4-nitro-benzyl]-amin, 4.4'.4''-Trinitro-tribenzylamin $C_{21}H_{18}O_6N_4 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_3N$ (H 1087). *B.* Neben 3.3'.3''-Trinitro-tribenzylamin bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) auf Tribenzylamin bei 0° (GOSS, INGOLD, WILSON, *Soc.* **1926**, 2457). — F: 168°.

Benzyliden-[4-nitro-benzylamin] $C_{14}H_{12}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd und 4-Nitro-benzylamin in Äther bei Zimmertemperatur (INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* **121**, 2385). — Prismen (aus Alkohol). F: 71° (I., P.). Lichtabsorption in alkoh. Kalilauge: MOIR, *Soc.* **125**, 1549. — Ist gegen Wasser und verd. Alkalien beständig; wird durch verd. Mineralsäuren in die Komponenten zerlegt (I., P., *Soc.* **121**, 2385). Geht bei der Umsetzung mit 1 Mol 4-Nitro-benzaldehyd in absol. Alkohol fast quantitativ in Benzaldehyd und [4-Nitro-benzyliden]-[4-nitro-benzylamin] über; reagiert analog mit 3-Nitro-benzaldehyd (I., *Soc.* **127**, 1145). Bei der Einw. von [3-Nitro-benzyliden]-benzylamin bei 60° entstehen quantitativ Benzylidenbenzylamin und [3-Nitro-benzyliden]-[4-nitro-benzylamin]; die Einw. von [4-Nitro-benzyliden]-benzylamin bei 70—100° führt zu Benzylidenbenzylamin und [4-Nitro-benzyliden]-[4-nitro-benzylamin] (I., P., *Soc.* **121**, 2803, 2804). Gibt mit Diphenylketen in Ligroin + Äther das Lactam der β-[4-Nitro-benzylamino]-α.α.β-triphenyl-propionsäure (Syst. Nr. 3191) (I., WEAVER, *Soc.* **127**, 386).

[3-Nitro-benzyliden]-[4-nitro-benzylamin] $C_{14}H_{11}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzaldehyd und 4-Nitro-benzylamin in Äther (INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* **121**, 2385, 2386). — Nadeln (aus Essigester). F: 115° (I., P.). — Ist gegen Wasser und Alkalien beständig; wird durch verd. Mineralsäuren in die Komponenten zerlegt (I., P., *Soc.* **121**, 2385). Gleichgewicht der Reaktion [3-Nitro-benzyliden]-[4-nitro-benzylamin] + 4-Nitro-benzaldehyd ⇌ [4-Nitro-benzyliden]-[4-nitro-benzylamin] + 3-Nitro-benzaldehyd: I., *Soc.* **127**, 1143, 1144; Gleichgewicht der Reaktion [3-Nitro-benzyliden]-[4-nitro-benzylamin] + [4-Nitro-benzyliden]-[3-nitro-benzylamin] ⇌ [3-Nitro-benzyliden]-[3-nitro-benzylamin] + [4-Nitro-benzyliden]-[4-nitro-benzylamin]: I., P., *Soc.* **121**, 2800.

[4-Nitro-benzyliden]-[4-nitro-benzylamin] $C_{14}H_{11}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzaldehyd und 4-Nitro-benzylamin in Äther (INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* **121**, 2801). — Nadeln (aus Benzol). F: 150° (I., P., *Soc.* **121**, 2801). Leicht löslich in Chloroform und Essigester, ziemlich schwer in Alkohol, Benzol und Äther (I., P., *Soc.* **121**, 2801). Lichtabsorption in alkoh. Kalilauge: MOIR, *Soc.* **125**, 1549. — Gleichgewicht der Reaktion [4-Nitro-benzyliden]-[4-nitro-benzylamin] + 3-Nitro-benzaldehyd ⇌ [3-Nitro-benzyliden]-[4-nitro-benzylamin] + 4-Nitro-benzaldehyd: I., *Soc.* **127**, 1143; Gleichgewicht der Reaktion [4-Nitro-benzyliden]-[4-nitro-benzylamin] + [3-Nitro-benzyliden]-[3-nitro-benzylamin] ⇌ [3-Nitro-benzyliden]-[4-nitro-benzylamin] + [4-Nitro-benzyliden]-[3-nitro-benzylamin]: I., P., *Soc.* **121**, 2800.

Benzaldoxim-N-[4-nitro-benzyläther], N-[4-Nitro-benzyl]-benzaldoxim, N-[4-Nitro-benzyl]-isobenzaldoxim $C_{14}H_{12}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_5$ (H 27, 25). *B.* Bei der Einw. von 4-Nitro-benzylbromid auf die Natriumverbindung des β-Benzaldoxims in warmem Alkohol (BRADY, KLEIN, *Soc.* **1927**, 888); wird aus der Natriumverbindung des α-Benzaldoxims nur in geringer Menge erhalten (BR., KL., *Soc.* **1927**, 879). — Krystalle (aus Benzol). F: 110° (vgl. dazu die Angaben im Artikel des Hauptwerks). — Wird durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht nur wenig verändert. Lagert sich beim Aufkochen mit Acetanhydrid in Benzoyl-[4-nitro-benzylamin] um.

2-Nitro-benzaldoxim-N-[4-nitro-benzyläther], N-[4-Nitro-benzyl]-2-nitro-benzaldoxim, N-[4-Nitro-benzyl]-2-nitro-isobenzaldoxim $C_{14}H_{11}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(:O) : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Neben geringen Mengen O-[4-Nitro-benzyl]-2-nitro-β-benzaldoxim bei der Einw. von 4-Nitro-benzylbromid auf die Natriumverbindung des 2-Nitro-β-benzaldoxims in Alkohol

(BRADY, KLEIN, *Soc.* **1927**, 888). — Gelbliche Prismen (aus Aceton). F: 203° (Zers.). Unlöslich in Äther. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure N-[4-Nitro-benzyl]-hydroxylamin und 2-Nitro-benzaldehyd.

3-Nitro-benzaldoxim-N-[4-nitro-benzyläther], N-[4-Nitro-benzyl]-3-nitro-benzaldoxim, N-[4-Nitro-benzyl]-3-nitro-isobenzaldoxim $C_{14}H_{11}O_5N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(:O):CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BRADY, KLEIN, *Soc.* **1927**, 889). Entsteht ferner bei der Umsetzung von 3-Nitro-benzaldehyd mit N-[4-Nitro-benzyl]-hydroxylamin-hydrochlorid und Kaliumacetat in Alkohol (BR., KL., *Soc.* **1927**, 892). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 223° (Zers.). Sehr schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

4-Nitro-benzaldoxim-N-[4-nitro-benzyläther], N-[4-Nitro-benzyl]-4-nitro-benzaldoxim, N-[4-Nitro-benzyl]-4-nitro-isobenzaldoxim $C_{14}H_{11}O_5N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(:O):CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (H 27, 32). *B.* Neben geringen Mengen O-[4-Nitro-benzyl]-4-nitro-β-benzaldoxim bei der Einw. von 4-Nitro-benzylbromid auf die Natriumverbindung des 4-Nitro-β-benzaldoxims in Alkohol (BRADY, KLEIN, *Soc.* **1927**, 889). — Krystalle (aus Pyridin). F: 234—235° (Zers.).

Zimtaldoxim-N-[4-nitro-benzyläther], N-[4-Nitro-benzyl]-zimtaldoxim, N-[4-Nitro-benzyl]-isozimtaldoxim $C_{16}H_{14}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(:O):CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Umsetzung von Zimtaldehyd mit N-[4-Nitro-benzyl]-hydroxylamin-hydrochlorid und Kaliumacetat in Alkohol (BRADY, KLEIN, *Soc.* **1927**, 891). — Citronengelbe Nadeln (aus Benzol). F: 135°. — Verharzt bei der Hydrolyse mit Salzsäure.

2-Methoxy-benzaldoxim-N-[4-nitro-benzyläther], N-[4-Nitro-benzyl]-2-methoxy-benzaldoxim, N-[4-Nitro-benzyl]-2-methoxy-isobenzaldoxim $C_{15}H_{14}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(:O):CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BRADY, KLEIN, *Soc.* **1927**, 892). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 141°. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 4-Nitro-benzylhydroxylamin und 2-Methoxy-benzaldehyd.

5-Nitro-2-methoxy-benzaldoxim-N-[4-nitro-benzyläther], N-[4-Nitro-benzyl]-5-nitro-2-methoxy-isobenzaldoxim $C_{15}H_{13}O_6N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(:O):CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (BRADY, KLEIN, *Soc.* **1927**, 892). — Gelbe Prismen (aus Nitrobenzol). F: 237° (Zers.).

Anisaldoxim-N-[4-nitro-benzyläther], N-[4-Nitro-benzyl]-isoanisaldoxim $C_{15}H_{14}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(:O):CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Neben geringen Mengen O-[4-Nitro-benzyl]-β-anisaldoxim bei der Einw. von 4-Nitro-benzylbromid auf die Natriumverbindung des β-Anisaldoxims in Alkohol (BRADY, KLEIN, *Soc.* **1927**, 890). — Gelbe Nadeln (aus Aceton). F: 150°.

3-Nitro-anisaldoxim-N-[4-nitro-benzyläther], N-[4-Nitro-benzyl]-3-nitro-isoanisaldoxim $C_{15}H_{13}O_6N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(:O):CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BRADY, KLEIN, *Soc.* **1927**, 890). — Gelbe Nadeln (aus Aceton). F: 232° (Zers.). Unlöslich in Chloroform.

Acetyl-[4-nitro-benzylamin], N-[4-Nitro-benzyl]-acetamid $C_9H_{10}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 1087). Zur Bildung bei der Nitrierung von Benzylacetamid (H 1087) vgl. GOSS, INGOLD, WILSON, *Soc.* **1926**, 2459. — F: 133° (G., I., W., *Soc.* **1926**, 2452; ING, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1661).

N-Methyl-N-[4-nitro-benzyl]-acetamid $C_{10}H_{12}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Methyl-[4-nitro-benzyl]-amin-hydrochlorid mit Acetanhydrid und Natriumacetat (HOLMES, INGOLD, *Soc.* **127**, 1819). Neben geringeren Mengen N-Methyl-N-[3-nitro-benzyl]-acetamid bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) auf N-Methyl-N-benzyl-acetamid bei 0° (GOSS, INGOLD, WILSON, *Soc.* **1926**, 2460; vgl. H., I.). — Prismen (aus Alkohol + Ligroin oder Benzol + Ligroin). F: 83° (G., I., W.).

Acetyl-[4.4'-dinitro-dibenzylamin], N.N-Bis-[4-nitro-benzyl]-acetamid $C_{16}H_{15}O_5N_3 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2N\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4.4'-Dinitro-dibenzylamin mit Acetanhydrid (HOLMES, INGOLD, *Soc.* **127**, 1820). Als Hauptprodukt bei der Einw. von 95%iger Salpetersäure auf Acetyl-dibenzylamin bei —5° bis 0° (H., I., *Soc.* **127**, 1819; vgl. GOSS, I., WILSON, *Soc.* **1926**, 2460). — Nadeln. F: 185° (G., I., W.).

Benzoyl-[4-nitro-benzylamin], N-[4-Nitro-benzyl]-benzamid $C_{14}H_{12}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (H 1087). *B.* Aus 4-Nitro-benzylamin und Benzoylchlorid in 2n-Natronlauge (vgl. H 1087) (BRADY, KLEIN, *Soc.* **1927**, 888). Beim Erhitzen von Benzaldoxim-N-[4-nitro-benzyläther] mit Acetanhydrid bis zum Sieden (BR., KL.).

[d-Camphersäure]-mono-[4-nitro-benzylamide] $C_{17}H_{22}O_5N_2 = (CH_3)_3C_5H_5(CO_2H)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Vgl. darüber SINGH, BISWAS, *Soc.* **125**, 1897.

[4-Nitro-benzyl]-carbamidsäure-methylester $C_9H_{10}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man versetzt geschmolzenes 4-Nitro-benzylamin mit Chlorameisensäure-methylester und versetzt das Reaktionsgemisch später mit trockenem Äther (BAKER, *Soc.* **1927**, 568). Neben

etwas (nicht näher beschriebenem) [3-Nitro-benzyl]-carbamidsäure-methylester bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,442) auf Benzylcarbamidsäure-methylester bei 0° (B., *Soc.* **1927**, 570). — Krystalle (aus Alkohol). F: 109,5°.

Phenyl-[4-nitro-benzyl]-carbamidsäure-äthylester, Phenyl-[4-nitro-benzyl]-urethan $C_{16}H_{16}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von [4-Nitro-benzyl]-anilin mit Chlorameisensäure-äthylester in Benzol (RYAN, O'DONOVAN, *Scient. Pr. roy. Dublin Soc.* **17** [1922/24], 136). Neben [4-Nitro-phenyl]-benzylurethan bei längerem Aufbewahren von Phenyl-benzyl-urethan mit einer gesättigten Lösung von N_2O_4 in Eisessig (R., O'D.). — Fast farblose Tafeln (aus Alkohol). F: 68—69°. Leicht löslich in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff.

Bis-[4-nitro-benzyl]-carbamidsäure-methylester, 4.4'-Dinitro-dibenzylcarbamidsäure-methylester $C_{16}H_{15}O_6N_3 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2N\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Bis-[4-nitro-benzyl]-amin und Chlorameisensäure-methylester in Äther (BAKER, *Soc.* **1927**, 568). Als Hauptprodukt neben etwas (nicht näher beschriebenem) Bis-[3-nitro-benzyl]-carbamidsäure-methylester bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,442) auf Dibenzylcarbamidsäure-methylester bei 0° (B., *Soc.* **1927**, 569). — Krystalle (aus Essigester + Ligroin). F: 140°. [BÄRMANN]

3. Amine $C_8H_{11}N$.

1. ***2-Amino-1-äthyl-benzol, 2-Äthyl-anilin*** $C_8H_{11}N = C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ (H 1089; E I 468). *B.* Aus 2-Nitro-1-äthyl-benzol durch Hydrierung bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig (VAVON, MITCHOVITCH, *Bl.* [4] **45**, 962); zur Bildung durch Reduktion von 2-Nitro-1-äthyl-benzol vgl. a. CLINE, REID, *Am. Soc.* **49**, 3152, 3154. Neben anderen Produkten bei der Hydrierung von Indol oder 2.3-Dihydro-indol bei Gegenwart von Nickel in Dekalin bei 225° und 25 Atm. Druck (v. BRAUN, BAYER, BLESSING, *B.* **57**, 396, 398; vgl. WILLSTÄTTER, SEITZ, v. B., *B.* **58**, 385; v. B., BAY., *B.* **58**, 387). — Kp_{760}: 209—210° (v. B., BAY., BL.); Kp_{10}: 95—96° (V., M.). D_4^{21}: 0,9769 (v. B., BAY., BL.). — Hydrochlorid $C_8H_{11}N + HCl$. F: 191° (v. B., BAY., BL.). Leicht löslich in Wasser. — Pikrat. F: 194—195° (v. B., BAY., BL.). — Salz der 1-Butylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(5) $C_8H_{11}N + C_{18}H_{16}O_5S_2$. F: 237—239° (Zers.) (CLINE, REID).

2-Acetamino-1-äthyl-benzol $C_{10}H_{13}ON = C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 1090). Nadeln (aus Wasser). F: 113° (v. BRAUN, BAYER, BLESSING, *B.* **57**, 398). — Gibt beim Schmelzen mit Natriumamid und nachfolgenden Destillieren mit Wasserdampf 2.3-Dimethyl-indol (KEIMATSU, SUGASAWA, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 105; *C.* **1928** II, 1882).

N-Phenyl-N'-[2-äthyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 124° (v. BRAUN, BAYER, BLESSING, *B.* **57**, 398).

2-Benzolsulfamino-1-äthyl-benzol $C_{14}H_{15}O_2NS = C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. F: 101° bis 102° (v. BRAUN, BAYER, BLESSING, *B.* **57**, 398). Löslich in Alkalien.

2-Amino-1-[β-chlor-äthyl]-benzol, 2-[β-Chlor-äthyl]-anilin, 2-Amino-β-phenäthylchlorid $C_8H_{10}NCl = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ (E I 468). *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-1-[β-chlor-äthyl]-benzol mit Zinn(II)-chlorid und konz. Salzsäure (FERBER, *B.* **62**, 188). — Öl. — Geht bei der Destillation mit Wasserdampf, teilweise auch schon beim Verdampfen der äther. Lösung, in 2.3-Dihydro-indol über.

4-Nitro-2-amino-1-äthyl-benzol, 5-Nitro-2-äthyl-anilin $C_8H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben viel 2-Nitro-4-amino-1-äthyl-benzol bei der Reduktion von 2.4-Dinitro-1-äthyl-benzol mit wäßrig-alkoholischer Ammoniumsulfid-Lösung (CLINE, REID, *Am. Soc.* **49**, 3152, 3154). — Ist nicht isoliert; wurde durch Diazotieren und Verkochen, Reduktion des nicht isolierten 4-Nitro-1-äthyl-benzols und Acetylieren als 4-Acetamino-1-äthyl-benzol nachgewiesen.

C_2H_5
$\cdot NH_2$
NO_2

2. ***4-Amino-1-äthyl-benzol, 4-Äthyl-anilin*** $C_8H_{11}N = C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ (H 1090; E I 469). *B.* Aus 4-Nitro-1-äthyl-benzol durch Hydrieren bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig (VAVON, MITCHOVITCH, *Bl.* [4] **45**, 962); zur Bildung durch Reduktion von 4-Nitro-1-äthyl-benzol (H 1090) vgl. a. CLINE, REID, *Am. Soc.* **49**, 3152, 3154. Beim Erhitzen von Äthylanilin mit Kobalt(II)-chlorid, Zinkchlorid, Silbersulfat oder Kupferphosphat auf Temperaturen zwischen 200° und 270° (HICKINBOTTOM, *Soc.* **1927**, 65). — Kp_{10}: 95—96° (V., M.). — Das Hydrochlorid gibt mit Brom in Wasser 3.5-Dibrom-4-amino-1-äthyl-benzol (CL., R.). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 180° entsteht 4-Amino-1-äthyl-benzol-sulfonsäure-(3) (CL., R.). — Salz der 1-Butylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(5) $C_8H_{11}N + C_{18}H_{16}O_5S_2$. F: 247—249° (Zers.) (CL., R.).

4-Acetamino-1-äthyl-benzol $C_{10}H_{13}ON = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 1090). F: 95° (HICKINBOTTOM, *Soc.* **1927**, 66), 94,5° (CLINE, REID, *Am. Soc.* **49**, 3152).

4-Amino-1-[β-chlor-äthyl]-benzol, 4-[β-Chlor-äthyl]-anilin, 4-Amino-β-phenäthylchlorid $C_8H_{10}NCl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (E I 469). *B.* Durch Hydrierung von 4-Nitro-1-[β-chlor-äthyl]-benzol bei Gegenwart von Platinoxyd in Alkohol (SOBOTKA, *B.* **62**, 2193). Zur Bildung durch Reduktion von 4-Nitro-1-[β-chlor-äthyl]-benzol mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure vgl. FERBER, *B.* **62**, 187. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platin in Essigsäure + Salzsäure bei 50° und 2,5 Atm. Druck vorwiegend 4-Amino-1-[β-chlor-äthyl]-cyclohexan, wenig 1.4-Bis-[4-amino-cyclohexyl]-butan und andere Produkte (F., *B.* **62**, 191). — $C_8H_{10}NCl + HCl$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 209—210°; zersetzt sich bei etwa 212° (F.); F: 210—211° (Zers.) (S.). — $2C_8H_{10}NCl + H_2PtCl_6$. Orangefarbene Nadeln (aus Wasser). F: 192—193° (unter Dunkelfärbung) (F.).

4-Benzamino-1-[β-chlor-äthyl]-benzol $C_{15}H_{14}ONCl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (E I 469). F: 131—132° (SOBOTKA, *B.* **62**, 2193).

4-Amino-1-[β-brom-äthyl]-benzol, 4-[β-Brom-äthyl]-anilin, 4-Amino-β-phenäthylbromid $C_8H_{10}NBr = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Nitro-1-[β-brom-äthyl]-benzol durch Hydrierung bei Gegenwart von Platinoxyd in Alkohol oder durch Reduktion mit Zinn(II)-bromid und konz. Bromwasserstoffsäure (SOBOTKA, *B.* **62**, 2193). — Geht beim Eindampfen der äther. Lösung in amorphe Kondensationsprodukte über. — $C_8H_{10}NBr + HCl$. F: 214—216° (Zers.). — $C_8H_{10}NBr + HBr$. Krystalle (aus verd. Alkohol oder Methanol). F: 219° (Zers.).

4-Benzamino-1-[β-brom-äthyl]-benzol $C_{15}H_{14}ONBr = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. F: 137° (SOBOTKA, *B.* **62**, 2193).

3.5-Dibrom-4-amino-1-äthyl-benzol, 2.6-Dibrom-4-äthyl-anilin $C_8H_9NBr_2$, Formel I. *B.* Aus 4-Äthyl-anilin-hydrochlorid und Brom in Wasser (CLINE, REID, *Am. Soc.* **49**, 3155). — Krystalle (aus Alkohol). F: 85°.

2-Nitro-4-amino-1-äthyl-benzol, 3-Nitro-4-äthyl-anilin $C_8H_{10}O_2N_2$, Formel II (H 1091). Zur Bildung aus 2.4-Dinitro-1-äthyl-benzol und Ammoniumsulfid vgl. CLINE, REID, *Am. Soc.* **49**, 3152, 3154; BRADY, DAY, ALLAM, *Soc.* **1928**, 980. — F: 45° (CL., R.). — $C_8H_{10}O_2N_2 + HCl$. Krystalle (aus verd. Salzsäure) (CL., R.). — $2C_8H_{10}O_2N_2 + H_2SO_4$. Schwer löslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln (CL., R.).

2-Nitro-4-acetamino-1-äthyl-benzol $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 1091). Krystalle (aus Alkohol oder Benzol + Petroläther). F: 110° (CLINE, REID, *Am. Soc.* **49**, 3154), 111° (BRADY, DAY, ALLAM, *Soc.* **1928**, 980). Schwer löslich in Wasser (CL., R.).

2.3-Dinitro-4-amino-1-äthyl-benzol, 2.3-Dinitro-4-äthyl-anilin $C_8H_9O_4N_3$, Formel III. *B.* Durch Erwärmen von 2.3-Dinitro-4-acetamino-1-äthyl-benzol mit 45%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BRADY, DAY, ALLAM, *Soc.* **1928**, 981). — Goldgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 121,6°.

2.3-Dinitro-4-acetamino-1-äthyl-benzol $C_{10}H_{11}O_5N_3 = C_2H_5 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Neben nicht näher beschriebenem 2.5-Dinitro-4-acetamino-1-äthyl-benzol bei der Nitrierung von 2-Nitro-4-acetamino-1-äthyl-benzol mit Salpeterschwefelsäure (BRADY, DAY, ALLAM, *Soc.* **1928**, 981). — Nadeln (aus Eisessig). F: 143°.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_2H_5; Br, Br; NH_2	C_2H_5; NO_2; NH_2	C_2H_5; NO_2, NO_2; NH_2	C_2H_5; NO_2, O_2N; NH_2	C_2H_5; O_2N, NO_2; NH_2	C_2H_5; O_2N, NO_2; NH_2

2.5-Dinitro-4-amino-1-äthyl-benzol, 2.5-Dinitro-4-äthyl-anilin $C_8H_9O_4N_3$, Formel IV. Bildung des Acetylderivats s. im vorangehenden Artikel; zur Isolierung von 2.5-Dinitro-4-amino-1-äthyl-benzol verdünnt man die beim Umkrystallisieren der vorangehenden Verbindung aus Eisessig erhaltenen Mutterlaugen mit Wasser und erwärmt den Niederschlag mit 45%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BRADY, DAY, ALLAM, *Soc.* **1928**, 981). — Rote Prismen (aus Alkohol). F: 125°.

2.6-Dinitro-4-amino-1-äthyl-benzol, 3.5-Dinitro-4-äthyl-anilin $C_8H_9O_4N_3$, Formel V (vgl. H 1092). Zur Bildung aus 2.4.6-Trinitro-1-äthyl-benzol und Ammoniumsulfid vgl. BRADY, DAY, ALLAM, *Soc.* **1928**, 979. — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 175°.

3.5-Dinitro-4-amino-1-äthyl-benzol, 2.6-Dinitro-4-äthyl-anilin $C_8H_9O_4N_3$, Formel VI (H 1092 als x.x-Dinitro-4-amino-1-äthyl-benzol beschrieben). Gibt beim Diazotieren und Kochen mit Alkohol 3.5-Dinitro-1-äthyl-benzol (BRADY, DAY, ALLAM, *Soc.* **1928**, 982).

3.5-Dinitro-4-acetamino-1-äthyl-benzol $C_{10}H_{11}O_5N_3 = C_2H_5\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 1092 als x.x-Dinitro-4-acetamino-1-äthyl-benzol beschrieben). F: 182—183° (BRADY, DAY, ALLAM, *Soc.* **1928**, 982).

3. ***1¹-Amino-1-äthyl-benzol, 1-Amino-1-phenyl-äthan, α-Phenyl-äthylamin, α-Phenäthylamin*** $C_8H_{11}N = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2$. *Konfiguration:* (—)-α-Phenäthylamin läßt sich durch Oxydation der Phenylgruppe in l(+)-Alanin überführen, wodurch seine Konfiguration gemäß Formel Ia festgelegt ist (LEITHE, *B.* **64** [1931], 2829). Die Zuordnung zu einer sterischen Reihe des Systems der Aminosäuren ist wegen des Fehlens entsprechender Konventionen nicht möglich (K. FREUDENBERG, Stereochemie [Leipzig-Wien 1933], S. 683, 718). Folgt man dem Vorschlag von REIHLEN, KNÖPFLE, SAPPER (*A.* **534** [1938], 248; vgl. a. R., WEINBRENNER, v. HESSLING, *A.* **494** [1932], 150), wonach Methyl in der Projektionsformel „oben" (also wie Carboxyl) zu schreiben wäre (Formel Ib), so ergibt sich die Konfigurations-

$$\text{Ia.}\quad \begin{matrix} C_6H_5 \\ H_2N\cdot C\cdot H \\ CH_3 \end{matrix} \quad = \quad \text{Ib.}\quad \begin{matrix} CH_3 \\ H\cdot C\cdot NH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix} \qquad\qquad \text{II.}\quad \begin{matrix} CO_2H \\ H\cdot C\cdot NH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

(—)-α-Phenäthylamin d(—)-α-Amino-phenylessigsäure

bezeichnung d(—)-α-Phenäthylamin. Über α-Cyclohexyl-äthylamin ist (—)-α-Phenäthylamin mit d(—)-α-Amino-phenylessigsäure (Formel II) sterisch verknüpft (L., *B.* **65** [1932], 665; KUNA, OVAKIMIAN, LEVENE, *J. biol. Chem.* **137** [1941], 337).

a) ***Rechtsdrehendes α-Phenyl-äthylamin, (+)-α-Phenäthylamin***, d-α-Phenäthylamin $C_8H_{11}N = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2$ (H 1092; E I 469). Darstellung durch Spaltung von dl-α-Phenäthylamin mit d(+)-Weinsäure: BETTI, CAPACCIÒLI, *G.* **50** II, 276 Anm. 3; vgl. dagegen AESCHLIMANN, *Soc.* **127**, 815; mit l(—)-Äpfelsäure (vgl. H 1092): INGERSOLL, *Am. Soc.* **47**, 1172; *Org. Synth.* **17** [1937], 80; Coll. Vol. II [1943], 506. — Kp: 184—185° (I.), 185° (LEITHE, *M.* **51**, 384). D^{15}: 0,9561 (L.). Drehungsvermögen der unverdünnten Substanz: $[\alpha]_D^{15}$: +40,8° (WILSON, HOPPER, CRAWFORD, *Soc.* **121**, 869), +40,67° (L., *M.* **51**, 385); $[\alpha]_D^{21}$: +39,64° (MILLS, NODDER, *Soc.* **117**, 1408); Drehungsvermögen in Lösung s. in der untenstehenden Tabelle. Dichte von Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln bei 15°: L., *M.* **51**, 385.

Drehungsvermögen von (+)-α-Phenäthylamin in Lösung¹).

Lösungsmittel	c	$[\alpha]_D^{15}$ in ° (freie Base)	Lösungsmittel	c	$[\alpha]_D^{15}$ in ° freie Base	$[\alpha]_D^{15}$ in ° Hydrochlorid ²)
Äther	15	+44,0	Tetrachlorkohlenstoff	11	+35,8	—
	7	44,8		7	35,5	—
Cyclohexan	13	42,6	Chloroform	13	35,2	—
				11	—	+9,2
Heptan	12	41,9	Alkohol	15	30,4	—
	7	42,0		7	30,1	—
Benzol	15	41,8		16	—	7,2
	7	41,7	Methanol	26	29,0	—
Piperidin	14	40,2		11	28,7	5,3
Pyridin	15	38,3		7	28,5	—
Essigester	17	38,9	Wasser	4	25,0	—
				26	—	7,4
				3	—	3,5

¹) LEITHE, *M.* **51**, 385. — ²) Bei den für das Hydrochlorid angegebenen Drehungen bezieht sich c auf $C_8H_{11}N + HCl$.

Hydrochlorid (H 1092). Krystalle (aus Äther + Alkohol). F: 171° (LEITHE, *M.* **51**, 384). $[\alpha]_D^{15}$ in Wasser, Methanol, Alkohol und Chloroform s. in der obenstehenden Tabelle. Dichte von Lösungen in Wasser, Methanol, Alkohol und Chloroform und Brechungsindex einer wäßr. Lösung bei 15°: L., *M.* **51**, 385; **52**, 161. — Salz der d(+)-α-Jod-propionsäure s. E II **2**, 233. — Salz der d(+)-Dichlorbernsteinsäure $C_8H_{11}N + C_4H_4O_4Cl_2$ s. E II **2**, 556. — Salz der l(—)-Dichlorbernsteinsäure $C_8H_{11}N + C_4H_4O_4Cl_2$ s. E II **2**, 557. — Salz der Meso-

dichlorbernsteinsäure $C_8H_{11}N + C_4H_4O_4Cl_2$ s. E II 2, 558. — Salz der rechtsdrehenden α.α'-Dibrom-adipinsäure $C_8H_{11}N + C_6H_8O_4Br_2$ s. E II 2, 577. — Salz des [d-Camphersäure]-mono-dl-α-terpinylesters. Krystalle (aus Aceton). F: 115—117° (FULLER, KENYON, *Soc.* 125, 2307).

Salz der d(—)-Milchsäure $C_8H_{11}N + C_3H_6O_3$. Prismen. F: 87—90°; $[\alpha]_D^{18}$: +7,6° (Wasser; c = 5) (HOLMBERG, *B.* 59, 1566). — Salz der l(+)-O-Dithiocarbäthoxy-milchsäure s. E II 3, 184. — Salz der rechtsdrehenden α.α'-Thio-di-buttersäure $2C_8H_{11}N + C_8H_{14}O_4S + 1(?)H_2O$. Krystalle (aus Wasser). $[\alpha]_D$: +43,5° (Wasser; c = 11) (AHLBERG, *J. pr.* [2] 107, 256). — Salz der racemischen α.α'-Thio-di-buttersäure $C_8H_{11}N + C_8H_{14}O_4S$. Krystalle (aus Wasser). $[\alpha]_D$: +9,5° (Wasser; c = 2) (A., *J. pr.* [2] 107, 254). Löslich in ca. 10 Tln. Wasser. — Salz der Meso-α.α'-thio-di-buttersäure $C_8H_{11}N + C_8H_{14}O_4S$. Krystalle (A., *J. pr.* [2] 107, 258). — Salz der rechtsdrehenden α-Carboxymethylmercapto-phenylessigsäure $C_8H_{11}N + C_{10}H_{10}O_4S$ s. E II 10, 118. — Salz der Diphenylselenoxyd-carbonsäure-(4). Nadeln (aus Wasser, Alkohol oder Essigester). F: 194—195° (Zers.). $[\alpha]_{546,1}$: —12,7° (Pyridin; c = 1,1) (GAYTHWAITE, KENYON, PHILLIPS, *Soc.* 1928, 2285). — Salz der l(—)-Äpfelsäure (saures l-Malat) (H 1092). F: 184° (korr.) (INGERSOLL, *Am. Soc.* 47, 1172), 187° (LEITHE, *M.* 51, 384). Die wäßr. Lösung dreht schwach links; $[\alpha]_D^{20}$: —18,9° (Gemisch von 2 g Salz mit 2 g Ammoniummolybdat in 50 cm³ wäßr. Lösung) (I.). — Salz des dl-Äpfelsäure-nitrats $C_8H_{11}N + C_4H_5O_7N + 2H_2O$. Prismen (HOLMBERG, *B.* 61, 1887). — Salz der rechtsdrehenden Äthylmercaptobernsteinsäure $C_8H_{11}N + C_6H_{10}O_4S$ s. E II 3, 288. — Salz der d(+)-Weinsäure, saures d(+)-Tartrat $C_8H_{11}N + C_4H_6O_6 + H_2O$. Nadeln. F: 186—187° (H., *Ph. Ch.* [A] 137, 25).

Salz der linksdrehenden O-[Dimethylamino-thioformyl]-milchsäure $C_8H_{11}N + C_6H_{11}O_3NS$ s. E II 4, 576. — Salz des l(—)-Chloracetyl-leucins $C_8H_{11}N + C_8H_{14}O_3NCl$ s. E II 4, 864.

Benzyl-[(+)-α-phenäthyl]-amin $C_{15}H_{17}N = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (E I 469). — Saures l-Tartrat $C_{15}H_{17}N + C_4H_6O_6 + 3H_2O$. Krystalle. F: 72° (PARCK, *Svensk kem. Tidskr.* 37, 249; *C.* 1926 I, 620).

4-[(+)-α-Phenäthyl]-semicarbazid $C_9H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen des Acetonderivats (s. u.) mit 1n-Salzsäure auf dem Wasserbad (WILSON, HOPPER, CRAWFORD, *Soc.* 121, 870). — Das Hydrochlorid gibt mit dl-Benzoin in wäßr. Pyridin das 4-[(+)-α-Phenäthyl]-semicarbazon des l(+)-Benzoins (s. u.) und ein amorphes Produkt, das beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Oxalsäure-Lösung teils in Benzil-bis-[4-(+)-α-phenäthyl-semicarbazon], teils in linksdrehendes und inaktives Benzoin übergeht (HOPPER, WILSON, *Soc.* 1928, 2484, 2487). — Hydrochlorid $C_9H_{13}ON_3 + HCl$. Tafeln. F: 189° (Zers.) (W., H., CR.). $[\alpha]_D^{12,2}$: +66,0° (Wasser; c = 10). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol.

Aceton-[4-(+)-α-phenäthyl-semicarbazon] $C_{12}H_{17}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}C(CH_3)_2$. *B.* Durch Eintragen von Acetonsemicarbazon in 1,5 Mol (+)-α-Phenäthylamin bei 180° (WILSON, HOPPER, CRAWFORD, *Soc.* 121, 869). — Prismen (aus Petroläther). F: 84°. $[\alpha]_D^{12}$: —67,3° (Alkohol; c = 8). Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, mäßig in Petroläther. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die später in Orange übergeht. — Liefert beim Erwärmen mit 1n-Salzsäure auf dem Wasserbad 4-[(+)-α-Phenäthyl]-semicarbazid-hydrochlorid.

Benzil-bis-[4-(+)-α-phenäthyl-semicarbazon] $C_{32}H_{32}O_2N_6$ = $[C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}C(C_6H_5)—]_2$. *B.* s. o. im Artikel 4-[(+)-α-Phenäthyl]-semicarbazid. — Nadeln (aus Alkohol). F: 233° (HOPPER, WILSON, *Soc.* 1928, 2488). $[\alpha]_D^{17}$: +178,2° (Eisessig; c = 0,4). — Gibt beim Kochen mit Alkohol und konz. Salzsäure Benzil.

4-[(+)-α-Phenäthyl]-semicarbazon des l(+)-Benzoins $C_{23}H_{23}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}C(C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* s. o. im Artikel 4-[(+)-α-Phenäthyl]-semicarbazid. Entsteht ferner bei der Umsetzung von l(+)-Benzoin mit 4-[(+)-α-Phenäthyl]-semicarbazid-hydrochlorid in wäßr. Pyridin (HOPPER, WILSON, *Soc.* 1928, 2487). — Nadeln (aus Alkohol). F: 181° bis 182°. $[\alpha]_D^{14}$: —141,5° (Alkohol; c = 0,4). — Liefert bei kurzem Kochen mit Oxalsäure in verd. Alkohol l(+)-Benzoin (E II 8, 193).

N.N'-Di-[(+)-α-phenäthyl]-thioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = [C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH]_2CS$ (E I 469). *B.* Beim Erwärmen von meso-Thiocarbonyl-bis-thiomilchsäure (E II 3, 211) mit (+)-α-Phenäthylamin in Wasser (HOLMBERG, *Ark. Kemi* 8, Nr. 8, S. 5; *C.* 1922 III, 430). — Nadeln (aus Alkohol). F: 197—197,5°. $[\alpha]_D^{18}$: —24° (95%iger Alkohol; c = 6,5), —13,9° (absol. Alkohol; c = 7).

b) ***Linksdrehendes α-Phenyl-äthylamin, (—)-α-Phenäthylamin,*** l-α-Phenäthylamin $C_8H_{11}N = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ (H 1093; E I 470). *Darst.* Das d(+)-Tartrat wird aus den bei der Spaltung von dl-α-Phenäthylamin mit l(—)-Äpfelsäure (s. S. 586) anfallenden

Mutterlaugen durch Umsetzung mit d(+)-Weinsäure gewonnen (INGERSOLL, *Org. Synth.* 17 [1937], 81; Coll. Vol. II [1943], 507; vgl. AESCHLIMANN, *Soc.* 127, 815). Die von BETTI, CAPACCIÒLI (*G.* 50 II, 276 Anm. 3) angegebene Darstellung durch Spaltung der dl-Base mit d(+)-Weinsäure allein ist nicht durchführbar (I.). — Drehungsvermögen der unverdünnten Substanz: $[\alpha]_D^{15}$: —41,5° (HOPPER, WILSON, *Soc.* 1928, 2486); $[\alpha]_D^{21}$: —38,5° (MILLS, NODDER, *Soc.* 117, 1409); $[\alpha]_{546,1}^{18}$: —48,2°; $[\alpha]_{579,0}^{18}$: —42,4° (AESCHLIMANN, *Soc.* 127, 815). Drehungsvermögen in Lösung: $[\alpha]_{579,0}^{18}$: —49,6°; $[\alpha]_{546,1}^{18}$: —55,3° (Benzol; p = 1,8); $[\alpha]_{546,1}^{18}$: —34,4° und —26,9° (50%iger und 20%iger Alkohol; p = 1,5) (AE.).

Salz der Aluminiumoxalsäure (E II 2, 489) $3C_8H_{11}N + H_3[Al(C_2O_4)_3] + H_2O$. Prismen (aus Wasser). $[\alpha]_D^{20}$: —3,0° (Wasser) (ROBERTS, TURNER, *Soc.* 127, 2972). Leicht löslich in Wasser. — Salz der d(+)-α-Jod-propionsäure s. E II 2, 233. — Salz der d(+)-Dichlorbernsteinsäure $C_8H_{11}N + C_4H_4O_4Cl_2$ s. E II 2, 556. — Salz der l(—)-Dichlorbernsteinsäure $C_8H_{11}N + C_4H_4O_4Cl_2$ s. E II 2, 557. — Salz der Mesodichlorbernsteinsäure $C_8H_{11}N + C_4H_4O_4Cl_2$ s. E II 2, 558. — Salz der linksdrehenden α.α'-Dibrom-adipinsäure $C_8H_{11}N + C_6H_8O_4Br_2$ s. E II 2, 577. — Salz der Meso-α.α'-dibrom-adipinsäure s. E II 2, 577.

Salz der d(—)-O-Dithiocarbäthoxy-milchsäure $C_8H_{11}N + C_6H_{10}O_3S_2$ s. E II 3, 187. — Salz der α.α'-Sulfon-di-propionsäure $2C_8H_{11}N + C_6H_{10}O_6S$. Prismen (LOVÉN, AHLBERG, *B.* 54, 229). — Salz der linksdrehenden α.α'-Thio-di-buttersäure $2C_8H_{11}N + C_8H_{14}O_4S + 1(?)H_2O$. Krystalle (aus Wasser). F: 142—143° (AHLBERG, *J. pr.* [2] 107, 255). $[\alpha]_D$: —46,0° (Wasser; c = 33). 100 cm³ der gesättigten wäßrigen Lösung enthalten bei Raumtemperatur 30,9 g. — Salz der rechtsdrehenden α.α'-Thio-di-isovaleriansäure. Nadeln (aus Wasser). F: 180° (A., *J. pr.* [2] 107, 272). — Salz der rechtsdrehenden α-Äthylmercapto-phenylessigsäure $C_8H_{11}N + C_{10}H_{12}O_2S$ s. E II 10, 118. — Saures Salz der linksdrehenden β-Carboxymethylmercapto-hydrozimtsäure $C_8H_{11}N + C_{11}H_{12}O_4S$ s. E II 10, 152. — Salz der d(+)-Äpfelsäure (saures d-Malat) $C_8H_{11}N + C_4H_6O_5$ s. E II 3, 275. — Salz der dl-Äthylmercapto-bernsteinsäure $C_8H_{11}N + C_6H_{10}O_4S + H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Schmilzt bei ca. 55° im Krystallwasser (FITGER, *B.* 54, 2947; Dissert. [Lund 1924], S. 39). — Saures Salz der linksdrehenden α-Äthylmercapto-α-methyl-bernsteinsäure $C_8H_{11}N + C_7H_{12}O_4S$ s. E II 3, 294. — Salz der d(+)-Weinsäure, saures d(+)-Tartrat (H 1093). $[\alpha]_D$: +13,0° bis +13,2° (Wasser; p = 8) (INGERSOLL, *Org. Synth.* 17 [1937], 82; Coll. Vol. II [1943], 508). — Salz der Traubensäure (saures Racemat) $C_8H_{11}N + C_4H_6O_6 + H_2O$. Prismen (aus Wasser). F: 188—189° (HOLMBERG, *Ph. Ch.* [A] 137, 24).

Salz der rechtsdrehenden O-[Dimethylamino-thioformyl]-milchsäure s. E II 4, 575. — Salz des d(+)-Chloracetyl-leucins $C_8H_{11}N + C_8H_{14}O_3NCl$ s. E II 4, 870.

Äthyl-[(—)-α-phenäthyl]-amin $C_{10}H_{15}N = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus (—)-α-Phenäthylamin und Äthyljodid in Äther (LEITHE, *M.* 53/54, 960). — Kp_{16}: 100°. D^{20}: 0,913. $[\alpha]_D^{20}$: —60,0° (unverdünnt). — Pikrat $C_{10}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Benzol). F: 145°.

4-[(—)-α-Phenäthyl]-semicarbazid $C_9H_{13}ON_3 = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von Acetonsemicarbazon mit (—)-α-Phenäthylamin auf 135—138° und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit 5%iger Salzsäure auf dem Wasserbad (HOPPER, WILSON, *Soc.* 1928, 2486). — Das Hydrochlorid liefert mit dl-Benzoin in wäßr. Pyridin bei 18° das 4-[(—)-α-Phenäthyl]-semicarbazon des d(—)-Benzoins und ein amorphes Produkt, das beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Oxalsäure-Lösung in inaktives und rechtsdrehendes Benzoin und eine bei 238° schmelzende schwer lösliche Substanz übergeht[1]). — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol). F: 188°. $[\alpha]_D^{13,5}$: —66,1° (Wasser; c = 3).

4-[(—)-α-Phenäthyl]-semicarbazon des d(—)-Benzoins $C_{23}H_{23}O_2N_3 = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C(C_6H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Alkohol). F: 181—182° (HOPPER, WILSON, *Soc.* 1928, 2488). $[\alpha]_D^{14}$: +140,9° (Alkohol; c = 0,8). — Liefert bei kurzem Kochen mit Oxalsäure in verd. Alkohol d(—)-Benzoin (E II 8, 192).

N.N'-Di-[(—)-α-phenäthyl]-thioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = [C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot NH]_2CS$ (E I 470). *B.* Aus racemischer Thiocarbonyl-bis-thiomilchsäure (E II 3, 211) beim Erhitzen einer wäßrigen Lösung des Natriumsalzes mit (—)-α-Phenäthylamin (HOLMBERG, *Ark. Kemi* 8, Nr. 8, S. 8; *C.* 1922 III, 430). — Krystalle (aus Alkohol). F: 197—197,5°. $[\alpha]_D^{17}$: +22° (95%iger Alkohol; c = 7), +13,8° (absol. Alkohol; c = 7,2).

γ-[(—)-α-Phenäthylamino]-propyldichlorarsin $C_{11}H_{16}NCl_2As = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot [CH_2]_3\cdot AsCl_2$. — Hydrochlorid $C_{11}H_{16}NCl_2As + HCl$. *B.* Durch längeres Erwärmen von (—)-α-Phenäthylamin mit γ-Chlor-propylarsonsäure und Reduktion der entstandenen γ-[(—)-α-Phenäthylamino]-propylarsonsäure mit Schwefeldioxyd bei Gegenwart von etwas Kaliumjodid in konz. Salzsäure (GOUGH, KING, *Soc.* 1928, 2443). Tafeln (aus 2n-Salzsäure). F: 194—196°. Stark giftig.

[1]) Vgl. die entsprechende Reaktion des 4-[(+)-α-Phenäthyl]-semicarbazids, S. 587.

c) *Inaktives α-Phenyl-äthylamin, dl-α-Phenäthylamin* $C_8H_{11}N = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ (H 1094; E I 471). *B.* und *Darst.* Durch Hydrierung von Acetophenon in alkoh. Ammoniak in Gegenwart von Nickel unter Atmosphärendruck (MIGNONAC, *C. r.* 172, 226), in wäßrig-alkoholischem Ammoniak bei Gegenwart von kolloidem Platin bei 60° und 3 Atm. Druck (neben Di-α-phenäthylamin) (SKITA, KEIL, *B.* 61, 1688) oder in wasserfreiem Ammoniak in Gegenwart von Raney-Nickel bei 150° unter Druck (ROBINSON, SNYDER, *Org. Synth.* 23 [1943], 68). Zur Darstellung durch Erhitzen von Acetophenon mit Ammoniumformiat und nachfolgende Hydrolyse (H 1094; E I 471) vgl. INGERSOLL, *Org. Synth.* 17 [1937], 76; Coll. Vol. II [1943], 503. Bei der Hydrierung von Acetophenonoxim bei Gegenwart von Platinschwarz in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (VAVON, KRAJCINOVIC, *Bl.* [4] 43, 235). Zur Bildung durch elektrolytische Reduktion von Acetophenonoxim (H 1094) vgl. RAMBERG, HANNERZ, *Svensk kem. Tidskr.* 36, 125; *C.* 1924 II, 1081; H., *B.* 59, 1370; KAPLANSKY, *B.* 60, 1843.

Kp_8: 80—81° (ROBINSON, SNYDER, *Org. Synth.* 23 [1943], 68). D^{15}: 0,9561; n_D^{15}: 1,5291 (LEITHE, *M.* 52, 160). Dichten und Brechungsindices von Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln bei 15°: L. — Gibt beim Eintragen in Salpetersäure (D: 1,5) bei —10° ca. 55% 4-Nitro-α-phenäthylamin und ca. 40% 3-Nitro-α-phenäthylamin (nachgewiesen durch Oxydation zu den entsprechenden Nitrobenzoesäuren) (BAKER, INGOLD, *Soc.* 1927, 262). — Pharmakologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 832.

Eisen(II)-cyanid $2\,C_8H_{11}N + H_4[Fe(CN)_6] + 2\,H_2O$. Krystalle. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (CUMMING, *Soc.* 121, 1294). — Salz der racemischen Dichlorbernsteinsäure $C_8H_{11}N + C_4H_4O_4Cl_2$ s. E II 2, 557. — Salz der Mesodichlorbernsteinsäure $C_8H_{11}N + C_4H_4O_4Cl_2$ s. E II 2, 558. — Salz der dl-Äpfelsäure, dl-Malat. Prismen (aus Wasser). F: 162° (korr.) (INGERSOLL, *Am. Soc.* 47, 1173).

Cyclohexyl-dl-α-phenäthyl-amin $C_{14}H_{21}N = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_{11}$. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus Cyclohexylamin und α-Phenäthylbromid, zuletzt unter Erwärmen auf 50° (WIELAND, SCHÖPF, HERMSEN, *A.* 444, 65). — Fast geruchloses Öl. Kp_{10}: 135°. — Hydrobromid. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 251—252°.

Dimethyl-cyclohexyl-dl-α-phenäthyl-ammoniumhydroxyd $C_{16}H_{27}ON = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3)_2(C_6H_{11}) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht bei längerem Schütteln von Cyclohexyl-dl-α-phenäthyl-amin mit Methyljodid und 0,1 n-Natronlauge (WIELAND, SCHÖPF, HERMSEN, *A.* 444, 66). — Die aus dem Jodid und Silberoxyd in Wasser erhaltene freie Base gibt beim Erhitzen der wäßr. Lösung auf 120° Styrol und Dimethylcyclohexylamin. — Jodid $C_{16}H_{26}N \cdot I$. Blättchen (aus Aceton + Äther). F: 149°. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Phenyl-dl-α-phenäthyl-amin, dl-α-Phenäthyl-anilin $C_{14}H_{15}N = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 1095). *B.* Durch Einw. von Alkohol auf die aus Acetophenon-anil (S. 115) und Natrium in Äther erhaltene Natriumverbindung (SCHLENK, BERGMANN, *A.* 463, 291). — Kp_{11}: 170—172°.

Dimethyl-phenyl-dl-α-phenäthyl-ammoniumhydroxyd $C_{16}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3)_2(C_6H_5) \cdot OH$. — Chlorid $C_{16}H_{20}N \cdot Cl$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Dimethylanilin und α-Phenäthylchlorid bei monatelangem Aufbewahren (EVANS, MABBOTT, TURNER, *Soc.* 1927, 1163). Krystallinisch. F: 95°.

[2.4-Dinitro-phenyl]-dl-α-phenäthyl-amin, N-dl-α-Phenäthyl-2.4-dinitro-anilin $C_{14}H_{13}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Durch Erhitzen von dl-α-Phenäthylamin mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in Alkohol im Rohr auf 100° (VAN DER KAM, *R.* 45, 732). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 118°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform, löslich in Äther und Petroläther.

Benzyl-dl-α-phenäthyl-amin $C_{15}H_{17}N = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (E I 471). *B.* Durch Einw. von Alkohol auf die aus Acetophenon-benzylimid (S. 557) und Natrium in Äther entstehende Natriumverbindung (SCHLENK, BERGMANN, *A.* 463, 294). — Kp_{19}: 176°. — Perchlorat. Nadeln (aus wäßr. Methanol).

Inaktives Di-α-phenäthyl-amin, inaktives α.α'-Diphenyl-diäthylamin $C_{16}H_{19}N = [C_6H_5 \cdot CH(CH_3)]_2NH$ (H 1095; E I 471). *B.* Neben dl-α-Phenäthylamin bei der Hydrierung von Acetophenon in wäßrig-alkoholischem Ammoniak bei Gegenwart von kolloidem Platin in verd. Alkohol bei 60° und 3 Atm. Druck (SKITA, KEIL, *B.* 61, 1688), in geringer Menge auch bei der Hydrierung von Acetophenon in wasserfreiem Ammoniak in Gegenwart von Raney-Nickel bei 150° unter Druck (ROBINSON, SNYDER, *Org. Synth.* 23 [1943], 70) und beim Erhitzen von Acetophenon mit Ammoniumformiat auf 150—185° und Kochen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure (INGERSOLL, *Org. Synth.* 17 [1937], 77; Coll. Vol. II [1943], 504). — Kp_2: 61—62° (R., SN.).

Ameisensäure-dl-α-phenäthylamid, Formyl-dl-α-phenäthyl-amin $C_9H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CHO$ (H 1095; E I 471). Zur Bildung durch Erhitzen von Acetophenon mit Ammoniumformiat vgl. INGERSOLL, *Org. Synth.* 17 [1937], 77; Coll. Vol. II [1943], 504.

4-[dl-α-Phenäthyl]-semicarbazid $C_9H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen von Aceton-[4-(dl-α-phenäthyl)-semicarbazon] mit 1 n-Salzsäure auf dem Wasserbad (WILSON, HOPPER, CRAWFORD, *Soc.* **121**, 869). — Hydrochlorid $C_9H_{13}ON_3 + HCl$. Prismen (aus Alkohol). F: 165° (Zers.).

Aceton-[4-(dl-α-phenäthyl)-semicarbazon] $C_{12}H_{17}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}C(CH_3)_2$. *B.* Durch Eintragen von Acetonsemicarbazon in 1,5 Mol dl-α-Phenäthylamin bei 180° (WILSON, HOPPER, CRAWFORD, *Soc.* **121**, 869). — Prismen (aus Alkohol oder Benzol + Petroläther). F: 114°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Petroläther. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die später in Orange übergeht.

4-[dl-α-Phenäthyl]-semicarbazon des dl-Benzoins $C_{23}H_{23}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}C(C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$.

a) α-Form. *B.* Wird bei der Umsetzung von dl-Benzoin mit 4-[dl-α-Phenäthyl]-semicarbazid-hydrochlorid in wäßr. Pyridin neben der β-Form und sehr geringen Mengen der γ-Form, in Alkohol neben der β-Form erhalten (HOPPER, WILSON, *Soc.* **1928**, 2484, 2485). — Prismen (aus Alkohol). F: 174°. Schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

b) β-Form. *B.* s. o. — Nadeln (aus Alkohol). F: 154° (H., W., *Soc.* **1928**, 2484, 2485). In Äther, Benzol und Alkohol zunehmend leichter löslich.

c) γ-Form. Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 137° bzw. 187° (H., W., *Soc.* **1928**, 2484, 2485). Leichter löslich in Äther als die β-Form.

Alle drei Formen geben bei der Hydrolyse mit Salzsäure oder Oxalsäure dl-Benzoin.

4-[dl-α-Phenäthyl]-thiosemicarbazid $C_9H_{13}N_3S = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei kurzem Erhitzen von Aceton-[4-(dl-α-phenäthyl)-thiosemicarbazon] mit 6%iger Salzsäure (BAIRD, BURNS, WILSON, *Soc.* **1927**, 2532). — Krystalle (aus Alkohol + Petroläther). F: 84°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Petroläther. — $C_9H_{13}N_3S + HCl$. Tafeln (aus Alkohol + Benzol). F: 157—158°.

Aceton-[4-(dl-α-phenäthyl)-thiosemicarbazon] $C_{12}H_{17}N_3S = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot N{:}C(CH_3)_2$. *B.* Bei längerem Erhitzen von Aceton-thiosemicarbazon und dl-α-Phenäthylamin in Toluol auf 125—130° (BAIRD, BURNS, WILSON, *Soc.* **1927**, 2531, 2532). — Prismen (aus Alkohol). F: 89—90°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, schwer in Petroläther.

Benzaldehyd-[4-(dl-α-phenäthyl)-thiosemicarbazon] $C_{16}H_{17}N_3S = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-[dl-α-Phenäthyl]-thiosemicarbazid und Benzaldehyd in verd. Alkohol (BAIRD, BURNS, WILSON, *Soc.* **1927**, 2532). — Tafeln (aus Petroläther). F: 128—129°.

dl-α-Phenäthyl-senföl $C_9H_9NS = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot N{:}CS$. *B.* Bei der Umsetzung äquimolarer Mengen dl-α-Phenäthylamin und Thiophosgen in Wasser (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1705). — Stark riechendes, gelbliches Öl. Kp: 240—244° (korr.).

2-Chlor-1-amino-1-phenyl-äthan, β-Chlor-α-phenyl-äthylamin $C_8H_{10}NCl = C_6H_5 \cdot CH(CH_2Cl) \cdot NH_2$ (E I 472). *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Behandeln von Styrol mit Stickstofftrichlorid in Tetrachlorkohlenstoff bei —10° und folgendem Einleiten von Chlorwasserstoff (COLEMAN, CAMPBELL, *Am. Soc.* **50**, 2755).

2-Chlor-1-benzamino-1-phenyl-äthan $C_{15}H_{14}ONCl = C_6H_5 \cdot CH(CH_2Cl) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (E I 472). F: 133—134° (unkorr.) (COLEMAN, CAMPBELL, *Am. Soc.* **50**, 2755).

3-Nitro-1-[α-amino-äthyl]-benzol, 3-Nitro-α-phenäthylamin $C_8H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$. Vgl. darüber BAKER, INGOLD, *Soc.* **1927**, 262.

4-Nitro-1-[α-amino-äthyl]-benzol, 4-Nitro-α-phenäthylamin $C_8H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$. Vgl. darüber BAKER, INGOLD, *Soc.* **1927**, 262.

2-Nitro-1-anilino-1-phenyl-äthan, [β-Nitro-α-phenyl-äthyl]-anilin $C_{14}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot NO_2) \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 1096). *B.* Aus β-Nitro-styrol und Anilin bei Raumtemperatur (WORRALL, *Am. Soc.* **49**, 1599, 1602). — F: 86—87°. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser unter Bildung von Benzaldehyd, β-Nitro-styrol und anderen Produkten. — $C_{14}H_{14}O_2N_2 + HCl$ (H 1096). Nadeln (aus Alkohol). F: 126—127°. — Hydrobromid. Krystalle. F: 113—114°. — Nitrat. Nadeln. F: 113—114°. — $NaC_{14}H_{13}O_2N_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol in der Kälte). Zersetzt sich auch an trockener Luft rasch.

2-Nitro-1-p-toluidino-1-phenyl-äthan, [β-Nitro-α-phenyl-äthyl]-p-toluidin $C_{15}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot NO_2) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Nitro-styrol und p-Toluidin (WORRALL, *Am. Soc.* **49**, 1603). — Prismen (aus Alkohol). F: 82—84°. Neigt zur Bildung übersättigter Lösungen. — Hydrochlorid. Nadeln. F: 132°.

Bis-[β-nitro-α-phenyl-äthyl]-amin, β.β'-Dinitro-α.α'-diphenyl-diäthylamin $C_{16}H_{17}O_4N_3 = [C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot NO_2)]_2NH$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von β-Nitro-styrol in Benzol (WORRALL, *Am. Soc.* **49**, 1604). — Nadeln (aus Alkohol). F: 122—123°. — Gibt mit Mineralsäuren keine Salze.

2-Brom-2-nitro-1-p-toluidino-1-phenyl-äthan $C_{15}H_{15}O_2N_2Br = C_6H_5 \cdot CH(CHBr \cdot NO_2) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von p-Toluidin auf β-Brom-β-nitro-styrol in Alkohol (WORRALL, *Am. Soc.* **48**, 920, 921). — Nicht völlig rein erhalten. Goldgelbe Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 107° und 111° (Zers.). Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Petroläther. — Zerfällt beim Erwärmen, z. B. auf dem Wasserbad, in Benzyliden-p-toluidin und Bromnitromethan. Liefert mit überschüssigem Brom in siedendem Chloroform 3.5-Dibrom-4-amino-toluol, Bromnitromethan, Benzaldehyd und β-Brom-β-nitro-styrol. Gibt beim Kochen mit Wasser β-Brom-β-nitro-styrol, Benzaldehyd, p-Toluidin und andere Produkte. Beim Kochen mit konz. Salzsäure entstehen Benzaldehyd, p-Toluidin, Bromnitromethan und andere Produkte. Gibt mit Natronlauge zunächst eine Natriumverbindung (s. u.); längeres Erhitzen ergibt Benzaldehyd, eine bei 131° bis 132° schmelzende Substanz und andere Produkte. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Äther). F: 102—104° (Zers.). Wird durch Wasser oder Alkohol leicht zersetzt. — Natriumsalz $NaC_{15}H_{14}O_2N_2Br$. Nadeln (aus Benzol). Schwer löslich in kaltem Wasser und Benzol.

2-Brom-2-nitro-1-[2.6(?)-dinitro-4-methyl-anilino]-1-phenyl-äthan $C_{15}H_{13}O_6N_4Br = C_6H_5 \cdot CH(CHBr \cdot NO_2) \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von 2-Brom-2-nitro-1-p-toluidino-1-phenyl-äthan in konz. Salpetersäure (WORRALL, *Am. Soc.* **48**, 923). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 154—155° (Zers.). Schwer löslich in heißem Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit Natronlauge Benzaldehyd und teerige Produkte.

4. ***1²-Amino-1-äthyl-benzol, β-Amino-α-phenyl-äthan, β-Phenyl-äthylamin, β-Phenäthylamin*** $C_8H_{11}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (H 1096; E I 472). *B.* Neben wenig Di-β-phenäthyl-amin bei der Hydrierung von β-Nitro-styrol in Gegenwart von kolloidem Platin in einem Gemisch aus Eisessig, Alkohol und konz. Salzsäure unter 2 Atm. Druck (SKITA, D.R.P. 406149; *C.* **1925** I, 1530; *Frdl.* **14**, 343). Durch elektrolytische Reduktion von Phenacetiminoäthyläther-hydrochlorid an einer Bleikathode in 10%iger Schwefelsäure (Chem. Werke Grenzach, D.R.P. 360529; *C.* **1923** II, 478; *Frdl.* **14**, 345). β-Phenäthylamin entsteht als Hauptprodukt bei der Hydrierung von Benzylcyanid (vgl. E I 472) in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat und Chlorwasserstoff oder konz. Schwefelsäure in Eisessig (ROSENMUND, PFANKUCH, *B.* **56**, 2260) oder in Gegenwart von Nickel und Phenylhydrazin in Essigester + 50%igem Alkohol (RUPE, HODEL, *Helv.* **6**, 877), in beträchtlichen Mengen bei der Hydrierung von Benzylcyanid in Gegenwart von Nickel in Tetralin, Dekalin, Diisoamyläther und verschiedenen Alkoholen bei 110—130° und 20 Atm. Druck (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* **56**, 1990, 1997, 1998). Weitere Angaben über Bildung durch Hydrierung von Benzylcyanid s. bei diesem, E II **9**, 303. Bildet sich neben Di-β-phenäthylamin bei der Reduktion von Benzylcyanid mit amalgamiertem Aluminium in Alkohol (KINDLER, *A.* **431**, 213). Als Hauptprodukt bei der elektrolytischen Reduktion von Phenylthioacetamid (E II **9**, 316) an einer Zinkkathode in Alkohol + konz. Salzsäure bei 25—30° (K., *A.* **431**, 214).

Als Hauptprodukt bei der Hydrierung von Mandelsäurenitril oder dessen Benzoat oder Acetat bei Gegenwart von Palladiumkohle und Chlorwasserstoff in Alkohol (HARTUNG, *Am. Soc.* **50**, 3373). Bei der elektrolytischen Reduktion von Acetyl-dl-thiomandelsäure-amid (E II **10**, 127) an einer Zinkkathode in Alkohol + Salzsäure bei 25—30° (KINDLER, *Ar.* **1927**, 397). Das Benzolsulfonat bzw. p-Toluolsulfonat entsteht bei der Einw. von Alkohol auf Benzylacetonoxim-benzolsulfonat (E II **11**, 28) oder das entsprechende p-Toluolsulfonat (E II **11**, 64) (NEBER, UBER, *A.* **467**, 64). Bei der Umsetzung von β-Phenäthylmagnesiumchlorid mit Monochloramin in Äther unterhalb 0° (COLEMAN, HAUSER, *Am. Soc.* **50**, 1194). Durch Erwärmen von N-β-Phenäthyl-phthalimid mit Hydrazinhydrat in Alkohol und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit warmer Salzsäure (ING, MANSKE, *Soc.* **1926**, 2350).

Neben β-Phenyl-milchsäure beim Abbau von dl-Phenylalanin durch Bac. proteus vulgaris oder Bac. subtilis (AMATSU, TSUDJI, *Acta Sch. med. Univ. Kioto* **2**, 447; *C.* **1920** III, 489).

Darst. Durch Hydrierung von Benzylcyanid bei Gegenwart von Raney-Nickel in flüssigem Ammoniak bei 120—130° oder in 10n-methylalkoholischem Ammoniak bei 100—125° unter Druck; Ausbeute 85—90% (ROBINSON, SNYDER, *Org. Synth.* **23** [1943], 71, 72).

Kp_{19}: 92—93°; Kp_4: 62—63° (ROBINSON, SNYDER, *Org. Synth.* **23** [1943], 72); Kp_{14}: 82,5° bis 83° (CAROTHERS, JONES, *Am. Soc.* **47**, 3057); Kp_{18}: 88—89° (SHOESMITH, CONNOR, *Soc.* **1927**, 2232). Setzt die Oberflächenspannung des Wassers stark herab (ABELIN, *Bio. Z.* **141**, 461, 462). Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b in Wasser bei 25°: $6,78 \times 10^{-5}$ (potentiometrisch bestimmt) (CAROTHERS, BICKFORD, HURWITZ, *Am. Soc.* **49**, 2908; vgl. a. A.). — Zur katalytischen Hydrierung in salzsaurer Lösung (E I 472) vgl. SKITA, *B.* **57**, 1981. Beim Kochen von β-Phenäthylamin mit Palladium-Bariumcarbonat in Xylol im Wasserstoffstrom erhält man Di-β-phenäthylamin (ROSENMUND, JORDAN, *B.* **58**, 53). Das Hydrochlorid gibt bei der Einw. von Natriumnitrit und verd. Salzsäure, zuletzt auf dem Wasserbad, β-Phenäthylchlorid (SHOESMITH, CONNOR, *Soc.* **1927**, 2232). β-Phenäthylamin gibt bei der Nitrierung (E I 472) mit Salpetersäure (D: 1,5) bei —10° 4-Nitro-β-phenäthylamin als Hauptprodukt neben 2-Nitro-

β-phenäthylamin und geringen Mengen 3-Nitro-β-phenäthylamin (Goss, Hanhart, Ingold, *Soc.* **1927**, 252, 254). Beim Erwärmen von β-Phenäthylamin mit Methylal und konz. Salzsäure (E I 472) entsteht 1.2.3.4-Tetrahydro-isochinolin nur in geringer Menge; als Hauptprodukt entsteht Methylen-di-β-phenäthylamin neben anderen nicht näher untersuchten Substanzen (Kondo, Ochiai, *J. pharm. Soc. Japan* **1928**, Nr. 495, S. 26; *C.* **1924** I, 2879; vgl. Osada, *Ar.* **1924**, 504, 514). Erwärmt man β-Phenäthylamin-hydrochlorid mit α.α'-Dichlor-dimethyläther bei Gegenwart von wenig Zinkchlorid in Äther auf dem Wasserbad, so erhält man 1.2.3.4-Tetrahydro-isochinolin in guter Ausbeute neben Methylen-di-β-phenäthylamin und anderen Produkten (Short, *Soc.* **127**, 270).

β-Phenäthylamin wird durch Leberextrakt oxydiert und desaminiert; bei der Oxydation wird Wasserstoffperoxyd gebildet (Hare, *Biochem. J.* **22**, 975). Bactericide Wirkung gegenüber Bac. pyocyaneus und Bact. coli: Cooper, Forstner, *Biochem. J.* 18, 944. Pharmakologisches Verhalten: E. Pfankuch in J. Houben, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 830.

Hydrochlorid $C_8H_{11}N + HCl$ (H 1097). F: 216—217° (korr.) (Kindler, *Ar.* **1927**, 397), 218—219° (Robinson, Snyder, *Org. Synth.* **23** [1943], 72). — Verbindung mit Nickel(II)-cyanid $C_8H_{11}N + Ni(CN)_2$. Dampfdruck zwischen 20° und 100°: Hertel, *Z. anorg. Ch.* **178**, 206. — Benzoat $C_8H_{11}N + C_7H_6O_2$. Krystalle (aus Essigester). F: 95° (Neber, Uber, *A.* **467**, 71). — Benzolsulfonat $C_8H_{11}N + C_6H_6O_3S$. Krystalle (aus Alkohol). F: 170° (N., U., *A.* **467**, 64). — p-Toluolsulfonat $C_8H_{11}N + C_7H_8O_3S$. Krystalle (aus Alkohol) (N., U., *A.* **467**, 65).

Funktionelle Derivate des β-Phenäthylamins.

Methyl-β-phenäthylamin $C_9H_{13}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$ (H 1097; E I 473). *B.* Entsteht in guter Ausbeute bei der elektrolytischen Reduktion von Phenylessigsäure-methylamid an Bleikathoden in wäßrig-alkoholischer Salzsäure bei 35—40° in Gegenwart von Arsentrioxyd (Kindler, *B.* **57**, 774; vgl. K., *Ar.* **1927**, 403) oder in wäßrig-alkoholischer Salzsäure oder Schwefelsäure bei Gegenwart von Antimonpentoxyd (K., D.R.P. 396453; *C.* **1924** II, 1404; *Frdl.* **14**, 401) und bei der elektrolytischen Reduktion von Phenylthioessigsäure-methylamid (N-Methyl-phenylthioacetamid; E II **9**, 316) an Bleikathoden in wäßrig-alkoholischer Salzsäure bei 30—40° (K., *A.* **481**, 221; *B.* **57**, 774; *Ar.* **1927**, 410). Zur Bildung durch Umsetzung von Benzyliden-β-phenäthylamin mit Methyljodid und nachfolgende Hydrolyse (E I 473) vgl. Osada, *Ar.* **1924**, 516. Durch Hydrolyse von N-Methyl-N-β-phenäthyl-formamid mit siedender konzentrierter Salzsäure (Gulland, Virden, *Soc.* **1929**, 1801) oder von N-p-Toluolsulfonyl-N-methyl-β-phenäthylamin mit konz. Salzsäure im Rohr bei 180° (Carothers, Bickford, Hurwitz, *Am. Soc.* **49**, 2913). — Kp: 205° (korr.) (K., *Ar.* **1927**, 403). Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b in Wasser bei 25°: $1,4\times10^{-4}$ (potentiometrisch bestimmt) (C., B., H., *Am. Soc.* **49**, 2908). — Beim Eintragen der freien Base oder des Pikrats in Salpetersäure (D: 1,5) bei —10° bis —5° erhält man Methyl-[4-nitro-β-phenäthyl]-amin und geringere Mengen Methyl-[3-nitro-β-phenäthyl]-amin (nachgewiesen durch Oxydation zu den entsprechenden Nitrobenzoesäuren) (Goss, Hanhart, Ingold, *Soc.* **1927**, 255). — Hydrochlorid (H 1097; E I 473). F: 157° (Gu., V., *Soc.* **1929**, 1801).

Dimethyl-β-phenäthylamin $C_{10}H_{15}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$ (H 1097; E I 473). *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von N.N-Dimethyl-phenacetamid an Bleikathoden in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure oder Salzsäure bei ca. 40°, zweckmäßig unter Zusatz von Antimonpentoxyd oder Arsentrioxyd (Kindler, *B.* **56**, 2063; **57**, 774; vgl. K., *Ar.* **1927**, 404). In theoretischer Ausbeute bei der elektrolytischen Reduktion von N.N-Dimethyl-phenylthioacetamid an Bleikathoden in 50%iger Schwefelsäure bei 30—40° (K., *A.* **481**, 220; *Ar.* **1927**, 411). Neben anderen Produkten bei der Reduktion eines Gemisches aus Phenylthioacetamid (E II **9**, 316) und Dimethylamin mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther (K., *A.* **481**, 218). — Darstellung durch Methylierung von β-Phenäthylamin mit Formaldehyd und Ameisensäure: Icke, Wisegarver, Alles, *Org. Synth.* **25** [1945], 89. — Kp: 205—206° (korr.) (K., *Ar.* **1927**, 404); Kp_{22}: 98°; Kp_6: 66—68° (I., W., A.). — Beim Eintragen des Pikrats in Salpetersäure (D: 1,5) (vgl. H 1097) bei —10° erhält man Dimethyl-[4-nitro-β-phenäthyl]-amin und geringere Mengen Dimethyl-[3-nitro-β-phenäthyl]-amin (Goss, Hanhart, Ingold, *Soc.* **1927**, 255, 257). — Pikrat $C_{10}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 135—136° (korr.) (Kindler, *A.* **481**, 219).

Trimethyl-β-phenäthyl-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{19}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ (H 1097; E I 473). Das Pikrat liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,5) in der Kälte ca. 66% Trimethyl-[4-nitro-β-phenäthyl]-ammoniumpikrat, ca. 21% Trimethyl-[3-nitro-β-phenäthyl]-ammoniumpikrat und ca. 13% Trimethyl-[2-nitro-β-phenäthyl]-ammoniumpikrat (Goss, Hanhart, Ingold, *Soc.* **1927**, 258). — $C_{11}H_{18}N\cdot Cl + AuCl_3$ (E I 474). F: 150° (Ackermann, Kutscher, *Z. Biol.* **72**, 181; *C.* **1921** I, 543). 100 cm³ der bei Raumtemperatur gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 0,082 g.

Äthyl-β-phenäthylamin $C_{10}H_{15}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$ (H 1097; E I 474). *B.* Neben anderen Produkten bei der Reduktion eines Gemisches aus Phenylthioacetamid und Äthylamin mit amalgamiertem Aluminium und Wasser in Äther (KINDLER, *A.* **431**, 217). — Kp_{14}: 99°. — Hydrochlorid $C_{10}H_{15}N + HCl$. Blättchen (aus Alkohol). F: 182° (korr.). — Pikrat (E I 474). Gelbe Nadeln. F: 130° (korr.).

Dimethyl-äthyl-β-phenäthyl-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2(C_2H_5) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Dimethyl-β-phenäthyl-amin und Äthyljodid in siedendem Benzol (HANHART, INGOLD, *Soc.* **1927**, 1007). — Die aus dem Jodid und Silberoxyd in Wasser erhaltene wäßrige Lösung der freien Base zersetzt sich von 100° an unter Bildung von Styrol und Dimethyläthylamin. — Jodid $C_{12}H_{20}N \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol + Essigester). F: 158° bis 159°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform. — Pikrat $C_{12}H_{20}N \cdot C_6H_2O_7N_3$. Ist monotrop dimorph. Der aus dem Jodid und Natriumpikrat in Wasser erhaltene Niederschlag (F: ca. 113°) gibt beim Umkrystallisieren aus Alkohol citronengelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 96—97°, die sich in Berührung mit dem Rohprodukt in eine bei 115—116° schmelzende Form umwandeln. Die Nadeln sind schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aceton.

Diäthyl-β-phenäthylamin $C_{12}H_{19}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ (E I 474). *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von N.N-Diäthyl-phenacetamid an einer Bleikathode in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure bei 35—40° (KINDLER, *Ar.* **1927**, 404). Bei der Umsetzung von Diäthylaminomethyl-butyl-äther mit Benzylmagnesiumchlorid in Äther (ROBINSON, ROBINSON, *Soc.* **123**, 542). — Kp_{763}: 223° (unter teilweiser Zersetzung) (R., R.); Kp_8: 103° (R., R.), 97° bis 99° (K.).

Methyl-diäthyl-β-phenäthyl-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{23}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)(C_2H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Diäthyl-β-phenäthylamin und Methyljodid (ROBINSON, ROBINSON, *Soc.* **123**, 542). — Das Jodid gibt beim Erhitzen mit starker Kalilauge Styrol und Methyldiäthylamin. — Jodid. Tafeln (aus Essigester). F: 109°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Benzol.

Dipropyl-β-phenäthylamin $C_{14}H_{23}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von N.N-Dipropyl-phenacetamid an einer Bleikathode in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure bei 35—40° (KINDLER, *Ar.* **1927**, 404). — Öl. Kp: 268—269° (korr.). Zieht begierig Kohlendioxyd aus der Luft an.

Diallyl-β-phenäthylamin $C_{14}H_{19}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot CH{:}CH_2)_2$. *B.* Aus β-Phenäthylamin und Allylbromid in Kalilauge (BRAUCHLI, CLOETTA, *Ar. Pth.* **129**, 79; *C.* **1928** I, 2732). — Öl. — Setzt den Blutdruck herab. — Hydrobromid. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 125°.

Cyclohexyl-β-phenäthylamin $C_{14}H_{21}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_{11}$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Hydrierung einer Lösung von Benzylcyanid in Cyclohexanol in Gegenwart von Nickel bei 110—130° und 20 Atm. Druck (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* **56**, 1998). Beim Erwärmen von Cyclohexylamin mit β-Phenäthylbromid auf dem Wasserbad (WIELAND, SCHÖPF, HERMSEN, *A.* **444**, 67). — Fast geruchloses Öl. Kp_{22}: 164°; Kp_{13}: 152°; Kp_{11}: 148—149° (W., SCH., H.). — Hydrochlorid. F: 199°. Schwer löslich in kaltem Wasser (v. B., B., Z.). — Hydrobromid $C_{14}H_{21}N + HBr$. Nadeln (aus Wasser). F: 232—233° (W., SCH., H.). Schwer löslich in Wasser. — Sulfat. Leicht löslich in Wasser (v. B., B., Z.). — Pikrat. F: 154°. Leicht löslich in Alkohol (v. B., B., Z.).

Dimethyl-cyclohexyl-β-phenäthyl-ammoniumhydroxyd $C_{16}H_{27}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2(C_6H_{11}) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Cyclohexyl-β-phenäthyl-amin und Methyljodid in methylalkoholischer Kalilauge (WIELAND, SCHÖPF, HERMSEN, *A.* **444**, 68). — Bei der thermischen Zersetzung der aus dem Jodid und Thallium(I)-hydroxyd in wäßr. Alkohol erhaltenen Base entstehen Styrol und Dimethyl-cyclohexyl-amin. — Jodid $C_{16}H_{26}N \cdot I$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 133°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser.

Benzyl-β-phenäthylamin $C_{15}H_{17}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (H 1098; E I 474). *B.* Neben überwiegenden Mengen β-Phenäthylamin bei der Hydrierung einer Lösung von Benzylcyanid in Benzylalkohol in Gegenwart von Nickel bei 110—130° und 20 Atm. Druck (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* **56**, 1998). — Kp_{15}: 186—187°. — Hydrochlorid $C_{15}H_{17}N + HCl$. F: 254°. Schwer löslich in Wasser. — Pikrat. F: 146°.

Di-β-phenäthylamin, β.β'-Diphenyl-diäthylamin $C_{16}H_{19}N = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2NH$ (H 1098). *B.* Neben geringeren Mengen β-Phenäthylamin bei der Hydrierung von Benzylcyanid in Gegenwart von Nickel in Essigester + 50%igem Alkohol bei Raumtemperatur (RUPE, GLENZ, *Helv.* **5**, 940; R., HODEL, *Helv.* **6**, 875) oder in Gegenwart von Nickel in Isoamylalkohol oder Diisoamyläther bei 110—130° und 20 Atm. Druck (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* **56**, 1990, 1997). Neben β-Phenäthylamin bei der Reduktion von Benzylcyanid mit amalgamiertem Aluminium in Alkohol (KINDLER, *A.* **431**, 213). Als Hauptprodukt bei der Reduktion von Phenylthioacetamid (E II **9**, 316) mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther (K.). Beim Kochen

von β-Phenäthylamin mit Palladium-Bariumsulfat in Xylol im Wasserstoffstrom (ROSENMUND, JORDAN, *B.* 58, 53). In mäßiger Ausbeute durch Kondensation von β-Phenäthylamin mit Phenylacetaldehyd in kaltem Alkohol und Hydrierung des Reaktionsprodukts bei Gegenwart von Nickel in Essigester + 50%igem Alkohol (RUPE, HODEL, *Helv.* 6, 879). — Krystalle. F: 28° bis 30°; Kp_{18}: 195° (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* 56, 1998). — Hydrochlorid $C_{16}H_{19}N+HCl$ (H 1098). F: 265° (R., H., *Helv.* 6, 877), 268° (v. B., B., Z.). — Pikrat. F: 150° (v. B., B., Z.).

Methyl-di-β-phenäthyl-amin $C_{17}H_{21}N = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CH_3$. *B.* Neben Methyl-β-phenäthylamin aus β-Phenäthylbromid und Methylamin in Alkohol (WIELAND, SCHÖPF, HERMSEN, *A.* 444, 68). — Kp_{13}: 188°. — Pikrat. F: 101°.

Dimethyl-di-β-phenäthyl-ammoniumhydroxyd $C_{18}H_{25}ON = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N(CH_3)_2 \cdot OH$ (E I 474). *B.* Das Chlorid entsteht neben anderen Produkten beim Erwärmen von β-Phenäthylchlorid mit Dimethylamin in Alkohol im Rohr auf 90° (HANHART, INGOLD, *Soc.* 1927, 1009). — Beim Kochen einer wäßr. Lösung der freien Base entstehen Styrol und Dimethyl-β-phenäthylamin. — Chlorid. Nadeln (aus Chloroform oder Aceton + Benzol). F: 70°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol. — Pikrat $C_{18}H_{24}N \cdot C_6H_2O_7N_3$. Orangegelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 111—112°.

Cyclohexyl-di-β-phenäthyl-amin $C_{22}H_{29}N = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot C_6H_{11}$. *B.* Neben Cyclohexyl-β-phenäthylamin beim Erwärmen von Cyclohexylamin mit β-Phenäthylbromid auf dem Wasserbad (WIELAND, SCHÖPF, HERMSEN, *A.* 444, 67). — Dickflüssiges Öl. — Hydrobromid. F: 168°. Sehr schwer löslich in Wasser.

Methylen-di-β-phenäthylamin, Bis-β-phenäthylamino-methan $C_{17}H_{22}N_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH)_2CH_2$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen von salzsaurem β-Phenäthylamin mit Methylal und konz. Salzsäure (KONDO, OCHIAI, *J. pharm. Soc. Japan* 1923, Nr. 495, S. 27; *C.* 1924 I, 2879) oder mit α.α'-Dichlor-dimethyläther bei Gegenwart von wenig Zinkchlorid in Äther (SHORT, *Soc.* 127, 271). — Nadeln. F: 153° (SH.), 150—151° (K., O.). — Zieht aus der Luft Kohlendioxyd an (K., O.). — $C_{17}H_{22}N_2 + 2\,HCl$. Krystalle (aus Wasser). Schmilzt nicht bis 300° (K., O.; SH.). — $C_{17}H_{22}N_2 + 2\,HAuCl_4$. Nadeln. F: 118—120° (K., O.).

Benzyliden-β-phenäthylamin, Benzaldehyd-β-phenäthylimid $C_{15}H_{15}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5$ (E I 474; vgl. H 1098). F: 36° (OSADA, *Ar.* 1924, 515). Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser.

Hydroxymethylat des Benzyliden-β-phenäthylamins $C_{16}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)(OH){:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Das Jodid entsteht beim Aufbewahren von Benzyliden-β-phenäthylamin mit Methyljodid in Äther (OSADA, *Ar.* 1924, 516; vgl. DECKER, BECKER, *A.* 395 [1913], 367). Das Jodid liefert beim Behandeln mit konz. Salzsäure Benzaldehyd und Methyl-β-phenäthylamin (O.). — Jodid. Blättchen. F: 145—147° (O.). — Chloroaurat $C_{16}H_{18}N \cdot Cl + AuCl_3$. Blättchen. F: 151° (O.).

Ameisensäure-β-phenäthylamid, Formyl-β-phenäthylamin $C_9H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CHO$ (H 1098; E I 474). Zur Bildung aus β-Phenäthylamin und Ameisensäure vgl. noch AVENARIUS, PSCHORR, *B.* 62, 323.

N-Methyl-N-β-phenäthyl-formamid $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CHO$. *B.* Durch Umsetzung von Formyl-β-phenäthylamin mit Kalium und Methyljodid in Toluol (AVENARIUS, PSCHORR, *B.* 62, 324) unter Erwärmen (GULLAND, VIRDEN, *Soc.* 1929, 1794 Anm., 1800). — Öl. Kp_{30}: 183,5° (G., V.). — Gibt beim Kochen mit Thionylchlorid in Toluol 2-Methyl-1-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (A., PSCH.; vgl. dagegen G., V.).

Essigsäure-β-phenäthylamid, Acetyl-β-phenäthylamin $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 1098; E I 475). *B.* Beim Erhitzen von β-Phenäthylbromid mit Acetamid (NICHOLAS, ERICKSON, *Am. Soc.* 48, 2175; E., *B.* 59, 2667). Bei der Hydrierung eines Gemisches aus Benzylcyanid und Acetanhydrid in Gegenwart von Platinoxyd (CAROTHERS, JONES, *Am. Soc.* 47, 3057). — F: 51—52° (C., J.), 45° (N., E.; E.). Kp_2: 154° (N., E.; E.). Leicht löslich in verd. Salzsäure (C., J., *Am. Soc.* 47, 3054 Anm. 6).

N-β-Phenäthyl-acetamidin $C_{10}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C({:}NH) \cdot CH_3$. *B.* Das p-toluolsulfonsaure Salz entsteht neben anderen Produkten bei längerem Aufbewahren von Benzylaceton-oxim-p-toluolsulfonat (E II 11, 64) mit bei 0° gesättigtem alkoholischem Ammoniak (NEBER, UBER, *A.* 467, 58, 72). — Beim Erhitzen mit Alkalien entsteht β-Phenäthylamin. — p-Toluolsulfonat $C_{10}H_{14}N_2 + C_7H_8O_3S$. Krystalle (aus Aceton). F: 125°.

Chloressigsäure-β-phenäthylamid, Chloracetyl-β-phenäthylamin $C_{10}H_{12}ONCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus β-Phenäthylamin und Chloracetylchlorid in Benzol (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* 60, 351). — Tafeln (aus Äther). F: 67°; Kp_{14}: 186—189° (v. B., M.). — Liefert beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid in Benzol je nach den Mengenverhältnissen Dichloressigsäure-β-phenäthylimidchlorid oder Trichloressigsäure-β-phenäthylimidchlorid (v. B., JOSTES, M., *A.* 453, 143). — Greift die Haut unter Blasenbildung an (v. B., M., *B.* 60, 354).

Dichloressigsäure-β-phenäthylamid, Dichloracetyl-β-phenäthylamin $C_{10}H_{11}ONCl_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CHCl_2$. *B.* Durch Einw. von Wasser auf Dichloressigsäure-β-phenäthylimidchlorid (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 143). — F: 78°.

Trichloressigsäure-β-phenäthylamid, Trichloracetyl-β-phenäthylamin $C_{10}H_{10}ONCl_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CCl_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 144). — F: 112—113°.

N.N'-Methylen-bis-[acetyl-β-phenäthylamin] $C_{21}H_{26}O_2N_2 = [C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot CH_3)]_2CH_2$. *B.* Aus Methylen-di-β-phenäthylamin und Acetanhydrid (KONDO, OCHIAI, *J. pharm. Soc. Japan* **1923**, Nr. 495, S. 27; *C.* **1924** I, 2879). — Nadeln. F: 190° (K., O.), 191° (SHORT, *Soc.* **127**, 271).

Dichloressigsäure-β-phenäthylimidchlorid $C_{10}H_{10}NCl_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:CCl\cdot CHCl_2$. *B.* Beim Erwärmen von Chloressigsäure-β-phenäthylamid mit 2 Mol Phosphorpentachlorid in Benzol (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 143). — Kp_{17}: 155—160°.

Trichloressigsäure-β-phenäthylimidchlorid $C_{10}H_9NCl_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:CCl\cdot CCl_3$. *B.* Beim Erwärmen von Chloressigsäure-β-phenäthylamid mit 3 Mol Phosphorpentachlorid in Benzol (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 144). — Siedet bei 12 mm Druck unter teilweiser Zersetzung bei 160—170°.

dl-α-Brom-propionsäure-β-phenäthylamid, N-[dl-α-Brom-propionyl]-β-phenäthylamin $C_{11}H_{14}ONBr = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Phenäthylamin und dl-α-Brom-propionylbromid in Benzol (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* **60**, 354). — Krystalle (aus Petroläther). F: 92° (v. B., M.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Liefert beim Behandeln mit 2 Mol Phosphorpentachlorid in Benzol α-Chlor-α-brom-propionsäure-β-phenäthylimidchlorid (v. B., JOSTES, M., *A.* **453**, 131). — Greift die Haut unter Blasenbildung an (v. B., M.).

α-Chlor-α-brom-propionsäure-β-phenäthylamid $C_{11}H_{13}ONClBr = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CClBr\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von α-Chlor-α-brom-propionsäure-β-phenäthylimidchlorid mit Wasser (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 131). — Krystalle (aus wäßr. Methanol). F: 78°.

α-Chlor-α-brom-propionsäure-β-phenäthylimidchlorid $C_{11}H_{12}NCl_2Br = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:CCl\cdot CClBr\cdot CH_3$. *B.* Aus dl-α-Brom-propionsäure-β-phenäthylamid und 2 Mol Phosphorpentachlorid in Benzol (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 131). — Stechend riechende Flüssigkeit. Kp_{11}: 164—167°. — Färbt sich beim Aufbewahren allmählich braun.

dl-α-Brom-isocapronsäure-β-phenäthylamid $C_{14}H_{20}ONBr = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus β-Phenäthylamin und nicht näher beschriebenem dl-α-Brom-isocaproylbromid (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* **60**, 357). — F: 76°. Leicht löslich in Äther, schwer in Petroläther.

N-Benzyl-N-β-phenäthyl-benzamid $C_{22}H_{21}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. F: 123° (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* **56**, 1998).

Benzoesäure-di-β-phenäthylamid, Benzoyl-di-β-phenäthylamin $C_{23}H_{23}ON = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Di-β-phenäthylamin und Benzoylchlorid in Gegenwart von Alkalilauge (v. BRAUN, BLESSING, *B.* **56**, 2155). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 61° (v. B., BL.). — Gibt beim Eintragen in rauchende Salpetersäure in der Kälte Benzoyl-[4.4'-dinitro-di-β-phenäthylamin] (v. B., BL.). Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 160°, Destillieren des Reaktionsprodukts unter vermindertem Druck und Verseifen mit konz. Salzsäure β-Phenäthylchlorid (v. B., CAHN, *A.* **436**, 266).

Phenylessigsäure-β-phenäthylamid, Phenacetyl-β-phenäthylamin $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (H 1098; E I 475). Tafeln (aus Benzol + Petroläther). F: 95° (KITASATO, *Acta phytoch.* **3**, 224; *C.* **1927** II, 1965).

2-Nitro-phenylessigsäure-β-phenäthylamid $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (E I 475). Hellgelbe Nadeln (aus Chloroform + Petroläther oder Xylol). F: 98° (unkorr.) (GADAMER, OBERLIN, SCHOELER, *Ar.* **1925**, 83, 92). — Läßt sich durch Phenylhydrazin in siedendem Xylol zu 2-Amino-phenylessigsäure-β-phenäthylamid reduzieren; liefert beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure β-Phenäthylamin und Oxindol, bei der Einw. von Zink und Salzsäure wenig β-Phenäthylamin. Zersetzt sich beim Kochen mit Phosphorpentoxyd in Xylol (vgl. dagegen E I 475).

α-Brom-hydrozimtsäure-β-phenäthylamid, [α-Brom-β-phenyl-propionyl]-β-phenäthylamin $C_{17}H_{18}ONBr = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Phenäthylamin und α-Brom-β-phenyl-propionylchlorid bei 100° (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* **60**, 358). — Krystalle (aus Methanol oder Petroläther). F: 89°. — Liefert beim Erwärmen mit methylalkoholischem Ammoniak Zimtsäure-β-phenäthylamid und geringe Mengen dl-Phenylalanin-β-phenäthylamid.

Zimtsäure-β-phenäthylamid, Cinnamoyl-β-phenäthylamin $C_{17}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — F: 127° (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* **60**, 358). Ziemlich schwer löslich in Äther.

Oxalsäure-bis-β-phenäthylamid, N.N'-Di-β-phenäthyl-oxamid $C_{18}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (H 1099; E I 475). F: 186° (korr.) (CHILD, PYMAN, *Soc.* **1929**, 2014).

Malonsäure-bis-β-phenäthylamid $C_{19}H_{22}O_2N_2 = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO)_2CH_2$. *B.* Durch Erhitzen von Malonester mit 2 Mol β-Phenäthylamin auf 180° (CHILD, PYMAN, *Soc.* **1929**, 2014). — Nadeln (aus Alkohol). F: 129—130° (korr.). Unlöslich in Wasser.

Bernsteinsäure-bis-β-phenäthylamid $C_{20}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Neben N-β-Phenäthyl-succinimid bei nicht zu langem Erhitzen von Bernsteinsäure-diäthylester mit 2 Mol β-Phenäthylamin auf 180° (CHILD, PYMAN, *Soc.* **1929**, 2014). — Nadeln (aus Alkohol). F: 200° (korr.). Unlöslich in Wasser.

Glutarsäure-bis-β-phenäthylamid $C_{21}H_{26}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Glutarsäurediäthylester mit 2 Mol β-Phenäthylamin auf 180° (CHILD, PYMAN, *Soc.* **1929**, 2015). — Nadeln (aus Alkohol). F: 159—160° (korr.). Unlöslich in Wasser.

Adipinsäure-bis-β-phenäthylamid $C_{22}H_{28}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (CHILD, PYMAN, *Soc.* **1929**, 2015). — Nadeln (aus Alkohol). F: 184° (korr.). Unlöslich in Wasser.

Pimelinsäure-bis-β-phenäthylamid $C_{23}H_{30}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (CHILD, PYMAN, *Soc.* **1929**, 2015). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 147—148° (korr.). Unlöslich in Wasser.

Korksäure-bis-β-phenäthylamid $C_{24}H_{32}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_6\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (CHILD, PYMAN, *Soc.* **1929**, 2015). — Nadeln (aus Alkohol). F: 166° (korr.). Unlöslich in Wasser.

Azelainsäure-bis-β-phenäthylamid $C_{25}H_{34}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_7\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (CHILD, PYMAN, *Soc.* **1929**, 2015). — Krystalle (aus Alkohol). F: 151° (korr.). Unlöslich in Wasser.

Sebacinsäure-bis-β-phenäthylamid $C_{26}H_{36}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_8\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (CHILD, PYMAN, *Soc.* **1929**, 2015). — Nadeln (aus Alkohol). F: 159° (korr.). Unlöslich in Wasser.

Nonan-dicarbonsäure-(1.9)-bis-β-phenäthylamid $C_{27}H_{38}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_9\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (CHILD, PYMAN, *Soc.* **1929**, 2015). — Nadeln (aus Alkohol). F: 151—152° (korr.). Unlöslich in Wasser.

Decan-dicarbonsäure-(1.10)-bis-β-phenäthylamid $C_{28}H_{40}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_{10}\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (CHILD, PYMAN, *Soc.* **1929**, 2015). — Nadeln (aus Alkohol). F: 157° (korr.). Unlöslich in Wasser.

2-Carboxy-phenylessigsäure-β-phenäthylamid, Homophthalsäure-[β-phenäthylamid]-(2) $C_{17}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei 12-stdg. Erwärmen von N-β-Phenäthyl-homophthalimid mit 1n-Natronlauge auf dem Dampfbad (HAWORTH, PERKIN, PINK, *Soc.* **127**, 1716). — Nadeln (aus Benzol). F: 122—123°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser und Petroläther. — Gibt beim Sättigen einer methylalkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoff hauptsächlich N-β-Phenäthyl-homophthalimid.

Homophthalsäure-methylester-(1)-[β-phenäthylamid]-(2) $C_{18}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des Homophthalsäure-[β-phenäthylamids]-(2) und Methyljodid in siedendem Äther (HAWORTH, PERKIN, PINK, *Soc.* **127**, 1716). — Prismen (aus Äther). F: 74—75°. — Liefert beim Kochen mit Phosphoroxychlorid in Toluol geringe Mengen einer Verbindung, die vielleicht als ein Oxydihydroisoprotoberberin obenstehender Formel (Syst. Nr. 3189) anzusehen ist.

β-Phenäthyl-carbamidsäure-methylester $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 1099). *B.* Aus Styrylcarbamidsäure-methylester (E II 7, 228) bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in verd. Alkohol unter Erwärmen (RINKES, *R.* **46**, 277). — F: 30°. Kp_{10}: 161°. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure β-Phenäthylamin.

N-Phenyl-N'-β-phenäthyl-harnstoff $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (E I 475). *B.* Aus β-Phenäthylamin und Phenylisocyanat (CAROTHERS, JONES, *Am. Soc.* **47**, 3054). — F: 153,5—154,5° (korr.). Unlöslich in verd. Säuren.

β-Phenäthyl-thioharnstoff $C_9H_{12}N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ (H 1099; E I 475). Tafeln. F: 138° (korr.) (DYSON, GEORGE, *Soc.* 125, 1705).

N.N'-Di-β-phenäthyl-thioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH)_2CS$ (H 1099; E I 475). *B.* Beim Kochen von 2 Mol β-Phenäthylamin mit 1 Mol Thiophosgen in Wasser (DYSON, GEORGE, *Soc.* 125, 1705). Zur Bildung durch Kochen von β-Phenäthylamin mit Schwefelkohlenstoff in Alkohol vgl. KODAMA, *Japan. J. Chem.* 1, 81; *C.* 1928 III, 205. — Tafeln (aus Äther + Petroläther) oder Nadeln. F: 88° (K.), 90—91° (korr.) (D., G.).

β-Phenäthyl-dithiocarbamidsäure $C_9H_{11}NS_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS_2H$. *B.* Das Salz des β-Phenäthylamins entsteht aus β-Phenäthylamin und Schwefelkohlenstoff in Alkohol (KODAMA, *Japan. J. Chem.* 1, 81; *C.* 1928 III, 205; vgl. NEUBERT, *B.* 19 [1886], 1824; BERTRAM, WALBAUM, *J. pr.* [2] 50 [1894], 559). — Öl. — Salz des β-Phenäthylamins $C_9H_{11}NS_2 + C_8H_{11}N$ (H 1100). F: 128—130° (N.), 117—118° (K.). Löslich in heißem Wasser und Alkohol (N.).

N-Phenyl-N'.N'-di-β-phenäthyl-thioharnstoff $C_{23}H_{24}N_2S = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. F: 113° (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* 56, 1998).

β-Phenäthylisothiocyanat, β-Phenäthylsenföl, β-Phenäthylthiocarbimid $C_9H_9NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N{:}CS$ (H 1100; E I 476). *B.* Bei der Umsetzung von β-Phenäthylamin mit Thiophosgen in Wasser (DYSON, GEORGE, *Soc.* 125, 1705). — Gelbliches Öl. Kp: 247,5° (korr.).

β-Phenäthylaminoessigsäure, N-β-Phenäthyl-glycin $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (E I 476). *B.* Beim Abdampfen des Äthylesters mit Salzsäure (J. D. RIEDEL, D.R.P. 423027; *C.* 1926 I, 3184; *Frdl.* 15, 1712).

N-β-Phenäthyl-glycin-äthylester $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Phenäthylamin und Bromessigester (J. D. RIEDEL, D.R.P. 423027; *C.* 1926 I, 3184; *Frdl.* 15, 1712). — Öl. Kp_{12}: 157—159°.

N-Methyl-N-β-phenäthyl-glycin $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Abdampfen des Äthylesters mit Salzsäure (v. BRAUN, WIRZ, *B.* 60, 104; J. D. RIEDEL, D.R.P. 433098; *C.* 1926 II, 2224; *Frdl.* 15, 1713). — F: 163°. — Hydrochlorid $C_{11}H_{15}O_2N + HCl$. F: 155°.

N-Methyl-N-β-phenäthyl-glycin-äthylester $C_{13}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Methyl-β-phenäthylamin und Bromessigester in Äther (v. BRAUN, WIRZ, *B.* 60, 104; J. D. RIEDEL, D.R.P. 433098; *C.* 1926 II, 2224; *Frdl.* 15, 1713). — Öl. Kp_{12}: 152—154°.

N-Methyl-N-β-phenäthyl-glycylchlorid $C_{11}H_{14}ONCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Behandeln von N-Methyl-N-β-phenäthyl-glycin mit Acetylchlorid und Phosphorpentachlorid bei 0° (v. BRAUN, WIRZ, *B.* 60, 105; J. D. RIEDEL, D.R.P. 433098; *C.* 1926 II, 2224; *Frdl.* 15, 1713). — Liefert mit Aluminiumchlorid in Benzol 2-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin. — Hydrochlorid $C_{11}H_{14}ONCl + HCl$. Krystalle, die sich an der Luft sehr schnell zersetzen (v. B., W.). F: 98—100° (J. D. R.).

Hydroxymethylat des N-Methyl-N-β-phenäthyl-glycin-äthylesters $C_{14}H_{23}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. — Jodid. Krystalle (aus Alkohol). F: 160° (v. BRAUN, WIRZ, *B.* 60, 104).

β-[β-Phenäthylamino]-propionsäure-äthylester, [β-Carbäthoxy-äthyl]-β-phenäthyl-amin $C_{13}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Phenäthylamin und β-Brompropionsäure-äthylester in Alkohol unterhalb 50° (THAYER, MCELVAIN, *Am. Soc.* 49, 2865). — Kp_2: 145—147°. D_{20}^{20}: 1,0098. n_D^{20}: 1,5040. — $C_{13}H_{19}O_2N + HCl$. F: 161—163°.

β-Phenäthylimino-di-β-propionsäure-diäthylester, Bis-[β-carbäthoxy-äthyl]-β-phenäthyl-amin $C_{18}H_{27}O_4N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus [β-Carbäthoxy-äthyl]-β-phenäthyl-amin und β-Brom-propionsäure-äthylester in Alkohol, anfangs bei Raumtemperatur, später auf dem Wasserbad (THAYER, MCELVAIN, *Am. Soc.* 49, 2866). — Kp_2: 190—193°. D_{20}^{20}: 1,0454. n_D^{20}: 1,4990.

3.4-Dimethoxy-phenylessigsäure-β-phenäthylamid, Homoveratrumsäure-β-phenäthylamid, Homoveratroyl-β-phenäthylamin $C_{18}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus β-Phenäthylamin und Homoveratrumsäure-chlorid in 10%iger Natronlauge (KITASATO, *Acta phytoch.* 3, 228; *C.* 1927 II, 1965). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 105—106° (KI.), 111,5° (KONDO, *J. pharm. Soc. Japan* 1925, Nr. 519, S. 2; *C.* 1925 II, 1764). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: KI., *Acta phytoch.* 3, 242; *C.* 1927 II, 1965. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (KI.). — Färbt sich an der Luft allmählich bräunlich (KI.).

2-Nitro-3.4-dimethoxy-phenylessigsäure-β-phenäthylamid, [2-Nitro-homoveratroyl]-β-phenäthylamin $C_{18}H_{20}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel (E I 476). Zur Bildung vgl. KONDO, *J. pharm. Soc. Japan* 1925, Nr. 519, S. 2; *C.* 1925 II, 1764; SPÄTH, HROMATKA, *B.* 62, 328. — F: 119° (K.); wurde von SPÄTH, HROMATKA meist in Krystallen (aus Toluol oder wäßr. Methanol) vom Schmelzpunkt 79°, bei

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CH_3)_2$ [Strukturformel: Benzolring mit O_2N, $O \cdot CH_3$, $O \cdot CH_3$]

einem Versuch in Krystallen (aus Methanol) vom Schmelzpunkt 116—118° erhalten. Löslich in Toluol, Xylol, Alkohol und Äther (SP., HR.). — Beim Kochen beider Formen mit Phosphorpentoxyd in Toluol oder Xylol (vgl. E I 476) entstand 1-[2-Nitro-3.4-dimethoxy-benzyl]-3.4-dihydro-isochinolin neben der Verbindung $C_{18}H_{18}O_4N_2$ (E I 476) (SP., HR.).

[l-Arabonsäure]-β-phenäthylamid $C_{13}H_{19}O_5N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus dem Lacton der l-Arabonsäure und β-Phenäthylamin bei 150° (VAN WIJK, *R.* 40, 223). — Nadeln (aus Alkohol). F: 173,5°. $[\alpha]_D^{13}$: +24° (Wasser; c = 0,3).

[d-Gluconsäure]-β-phenäthylamid $C_{14}H_{21}O_6N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (VAN WIJK, *R.* 40, 241). — Krystalle (aus Alkohol). F: 151°. $[\alpha]_D^{13}$: +11,1° (Wasser; c = 0,4). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

[d-Mannonsäure]-β-phenäthylamid $C_{14}H_{21}O_6N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen des Lactons der d-Mannonsäure mit β-Phenäthylamin in Alkohol (VAN WIJK, *R.* 40, 236). — Krystalle (aus Alkohol). F: 166°. $[\alpha]_D^{14}$: —7,5° (Wasser; c = 0,3).

[d-Galaktonsäure]-β-phenäthylamid $C_{14}H_{21}O_6N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen des Lactons der d-Galaktonsäure mit β-Phenäthylamin auf 150° (VAN WIJK, *R.* 40, 231). — Blättchen (aus Alkohol). F: 198°. $[\alpha]_D^{14}$: +21,9° (Wasser; c = 0,5).

[ε-Amino-n-amyl]-β-phenäthyl-amin, N-β-Phenäthyl-pentamethylendiamin $C_{13}H_{22}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot NH_2$. *B.* Durch Verseifen von [ε-Benzamino-n-amyl]-β-phenäthylamin (v. BRAUN, GOLL, METZ, *B.* 59, 2422). — Leicht bewegliches Öl. Kp_{20}: 185—187°. Löslich in Wasser. Gibt ein öliges Dibenzoylderivat. — Pharmakologische Wirkung: v. B., G., M., *B.* 59, 2418. — Hydrochlorid $C_{13}H_{22}N_2 + 2HCl$. F: 300°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Pikrat. Zersetzt sich bei 173°.

Pentamethylen-bis-[dimethyl-β-phenäthyl-ammoniumhydroxyd] $C_{25}H_{42}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2(OH) \cdot [CH_2]_5 \cdot N(CH_3)_2(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Das Dibromid entsteht neben anderen Produkten beim Erwärmen von 1.5-Dibrom-pentan und Dimethyl-β-phenäthylamin auf dem Wasserbad (v. BRAUN, CAHN, *A.* 436, 272). — Die aus dem Dibromid und Silberoxyd erhaltene Base zersetzt sich bei der Destillation unter Bildung von Styrol, N.N.N'.N'-Tetramethyl-pentamethylendiamin und Dimethylamin. — Dibromid $C_{25}H_{40}N_2Br_2$. F: 121°.

[ε-Benzamino-n-amyl]-β-phenäthylamin, N-β-Phenäthyl-N'-benzoyl-pentamethylendiamin $C_{20}H_{26}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von N-[ε-Chlor-n-amyl]-benzamid mit β-Phenäthylamin auf dem Wasserbad (v. BRAUN, GOLL, METZ, *B.* 59, 2422). — Erstarrt in der Kälte. Kp_{15}: 300°. Schwer löslich in Äther. — $C_{20}H_{26}ON_2 + HCl$. F: 184°. Sehr schwer löslich in Wasser.

Glycin-β-phenäthylamid, Glycyl-β-phenäthylamin $C_{10}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Neben geringeren Mengen Iminodiessigsäure-bis-β-phenäthylamid und wenig Triglykolamidsäure-tris-β-phenäthylamid bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf Chloracetyl-β-phenäthylamin (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* 60, 352). — Nicht destillierbares Öl. — $C_{10}H_{14}ON_2 + HCl$. Nadeln (aus Wasser). F: 165°.

N-β-Phenäthyl-glycin-β-phenäthylamid $C_{18}H_{22}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch kurzes Erwärmen von Chloracetyl-β-phenäthylamin mit 2 Mol β-Phenäthylamin (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* 60, 352). — Krystalle (aus Petroläther). F: 33°. — $C_{18}H_{22}ON_2 + HCl$. Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 231°. Löslich in Alkohol, schwerer löslich in Wasser.

Iminodiessigsäure-bis-β-phenäthylamid, Diglykolamidsäure-bis-β-phenäthylamid $C_{20}H_{25}O_2N_3 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2)_2NH$. *B.* s. o. im Artikel Glycin-β-phenäthylamid. — F: 109° bis 110° (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* 60, 352). Schwer löslich in Äther. — $C_{20}H_{25}O_2N_3 + HCl$. F: 210°. Schwer löslich in Wasser.

Triglykolamidsäure-tris-β-phenäthylamid $C_{30}H_{36}O_3N_4 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2)_3N$. *B.* s. o. im Artikel Glycin-β-phenäthylamid. — F: 111—112° (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* 60, 352). Schwer löslich in Äther. — $C_{30}H_{36}O_3N_4 + HCl$. F: 152°. Schwer löslich in Wasser.

N-Nitroso-iminodiessigsäure-bis-β-phenäthylamid $C_{20}H_{24}O_3N_4 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2)_2N \cdot NO$. Blättchen (aus Alkohol). F: 185° (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* 60, 352).

dl-Alanin-β-phenäthylamid $C_{11}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Aus N-[dl-α-Brom-propionyl]-β-phenäthylamin und methylalkoholischem Ammoniak (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* 60, 354). — Erstarrt bei starkem Abkühlen. F: 20—21°. Kp_{13}: 199—201°.

N-β-Phenäthyl-dl-alanin-β-phenäthylamid $C_{19}H_{24}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von N-[dl-α-Brom-propionyl]-β-phenäthylamin mit 2 Mol β-Phenäthylamin (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* **60**, 354). — Dickes Öl. — Pharmakologische Wirkung: v. B., M., *B.* **60**, 347. — $C_{19}H_{24}ON_2 + HCl$. Krystalle (aus Wasser). F: 198—199°.

dl-Leucin-β-phenäthylamid $C_{14}H_{22}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dl-α-Brom-isocapronsäure-β-phenäthylamid und methylalkoholischem Ammoniak (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* **60**, 357). — Dickes Öl. — $C_{14}H_{22}ON_2 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 203—204°.

N-β-Phenäthyl-dl-leucin-β-phenäthylamid $C_{22}H_{30}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Erwärmen von dl-α-Brom-isocapronsäure-β-phenäthylamid mit 2 Mol β-Phenäthylamin (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* **60**, 357). — Zähes Öl. — Pharmakologische Wirkung: v. BR., M., *B.* **60**, 347. — $C_{22}H_{30}ON_2 + HCl$. Krystalle. F: 214°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

α.α'-Bis-β-phenäthylamino-adipinsäure $C_{22}H_{28}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (v. BRAUN, CAHN, *A.* **436**, 267). — Nadeln (aus Wasser). F: 118°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Diäthylester $C_{26}H_{36}O_4N_2 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2—]_2$. *B.* Neben 1-β-Phenäthyl-pyrrolidin-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester bei der Umsetzung von höherschmelzendem α.α'-Dibrom-adipinsäure-diäthylester (E II 2, 578) mit 3 Mol β-Phenäthylamin in Chloroform, anfangs unter Kühlung, zuletzt auf dem Wasserbad (v. BRAUN, CAHN, *A.* **436**, 267). — Öl. Kp_{13}: ca. 270° (unter teilweiser Zersetzung).

4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-β-phenäthylamid $C_{14}H_{14}O_2NBrS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus β-Phenäthylamin und 4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid in 5n-Natronlauge (CAROTHERS, JONES, *Am. Soc.* **47**, 3054). — F: 88,5—89,5° (korr.).

p-Toluolsulfonsäure-β-phenäthylamid, N-p-Toluolsulfonyl-β-phenäthylamin $C_{15}H_{17}O_2NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (H 1100). Zur Bildung aus p-Toluolsulfochlorid und β-Phenäthylamin vgl. CAROTHERS, BICKFORD, HURWITZ, *Am. Soc.* **49**, 2913.

N-p-Toluolsulfonyl-N-methyl-β-phenäthylamin $C_{16}H_{19}O_2NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus N-p-Toluolsulfonyl-β-phenäthylamin und Methyljodid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (CAROTHERS, BICKFORD, HURWITZ, *Am. Soc.* **49**, 2913, 2914). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 44—45°.

N-Benzolsulfonyl-N-β-phenäthyl-glycin $C_{16}H_{17}O_4NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus N-β-Phenäthyl-glycin und Benzolsulfochlorid in Natronlauge (v. BRAUN, BLESSING, CAHN, *B.* **57**, 909; J. D. RIEDEL, D.R.P. 423027; *C.* **1926** I, 3184; *Frdl.* **15**, 1712). — Krystalle (aus Benzol). F: 122° (v. B., BL., C.; J. D. R.), 124° (v. BR., BAYER, *B.* **60**, 1262). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol (v. BR., BL., C.). — Geht bei aufeinanderfolgendem Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Nitrobenzol und mit Aluminiumchlorid (v. B., BL., C., *B.* **57**, 910) oder besser beim Kochen mit Phosphorpentoxyd in Xylol (v. B., BAY.) in 2-Benzolsulfonyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin über.

N.N-Di-p-toluolsulfonyl-β-phenäthylamin $C_{22}H_{23}O_4NS_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. *B.* Neben N-p-Toluolsulfonyl-β-phenäthylamin durch Einw. von überschüssigem p-Toluolsulfochlorid auf β-Phenäthylamin in Benzol bei Gegenwart von Kalilauge und anschließendes Erhitzen auf dem Dampfbad (CAROTHERS, BICKFORD, HURWITZ, *Am. Soc.* **49**, 2913). — F: 101°.

Benzyl-β-phenäthyl-nitrosamin $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. F: 142° (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* **56**, 1998).

Di-β-phenäthyl-nitrosamin $C_{16}H_{18}ON_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot NO$. *B.* Beim Behandeln von Di-β-phenäthylamin mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure in Eisessig (RUPE, GLENZ, *Helv.* **5**, 941). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 53—54° (R., G.), 53° (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* **56**, 1998).

Substitutionsprodukte des β-Phenäthylamins.

β-[2-Nitro-phenyl]-äthylamin, 2-Nitro-β-phenäthylamin $C_8H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (E I 477). *B.* Beim Erwärmen von 2-Nitro-hydrozimtsäure-bromamid mit Kalilauge auf 80—90° (JAENISCH, *B.* **56**, 2449). — Öl. Kp_{13}: 147° (J.). — Hydrochlorid $C_8H_{10}O_2N_2 + HCl$. Tafeln (aus verd. Salzsäure), F: 174,5° (J.). Nadeln oder Blättchen (aus Essigester + Alkohol), F: 162—163° (GOSS, HANHART, INGOLD, *Soc.* **1927**, 253). Leicht löslich in Wasser, schwer in Äther (J.). — Pikrat. F: 148,5° (J.).

Dimethyl-[2-nitro-β-phenäthyl]-amin $C_{10}H_{14}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Nitro-β-phenäthylamin-hydrochlorid mit Formaldehyd-Lösung auf 135° (Goss, Hanhart, Ingold, *Soc.* **1927**, 256). — Pikrat $C_{10}H_{14}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Alkohol + Aceton). F: 160—161°.

Trimethyl-[2-nitro-β-phenäthyl]-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{18}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Salze des Trimethyl-[2-nitro-β-phenäthyl]-ammoniumhydroxyds entstehen: Beim Kochen von 2-Nitro-β-phenäthylamin-hydrochlorid mit Dimethylsulfat und Natriumcarbonat in Alkohol (Goss, Hanhart, Ingold, *Soc.* **1927**, 258). Bei der Einw. von 2.4.6-Trinitroanisol auf Dimethyl-[2-nitro-β-phenäthyl]-amin in Benzol (G., H., I.). In geringer Menge neben isomeren Verbindungen beim Eintragen von Trimethyl-β-phenäthyl-ammoniumpikrat in Salpetersäure (D: 1,5) in der Kälte (G., H., I., *Soc.* **1927**, 257, 258). — Das Pikrat gibt bei der Oxydation mit Permanganat 2-Nitro-benzoesäure. — Pikrat $C_{11}H_{17}O_2N_2\cdot C_6H_2O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 146—147°.

Acetyl-[2-nitro-β-phenäthylamin] $C_{10}H_{12}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (E I 477). F: 102—103° (Jaenisch, *B.* **56**, 2449).

Benzoyl-[2-nitro-β-phenäthylamin] $C_{15}H_{14}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Nadeln. F: 98° (Jaenisch, *B.* **56**, 2449).

β-[3-Nitro-phenyl]-äthylamin, 3-Nitro-β-phenäthylamin $C_8H_{10}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von β-[3-Nitro-phenyl]-propionamid mit Natriumhypochlorit-Lösung auf 60—70° (Gulland, Mitarb., *Soc.* **1929**, 1671). In geringer Menge neben 2- und 4-Nitro-β-phenäthylamin bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) auf β-Phenäthylamin bei —10° (Goss, Hanhart, Ingold, *Soc.* **1927**, 253). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat 3-Nitrobenzoesäure (Goss, H., I.). — Hydrochlorid $C_8H_{10}O_2N_2 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 204—205° (Goss, H., I.), 207—209° (Gu., Mitarb.). — Oxalat $C_8H_{10}O_2N_2 + C_2H_2O_4$. Krystalle (aus 90%igem Alkohol). F: 200° (Zers.) (Goss, H., I.).

Methyl-[3-nitro-β-phenäthyl]-amin $C_9H_{12}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$. Vgl. darüber Goss, Hanhart, Ingold, *Soc.* **1927**, 255.

Dimethyl-[3-nitro-β-phenäthyl]-amin $C_{10}H_{14}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Das Pikrat entsteht in geringer Menge neben Dimethyl-[4-nitro-β-phenäthylamin]-pikrat beim Eintragen von Dimethyl-β-phenäthylamin in Salpetersäure (D: 1,5) bei —10° (Goss, Hanhart, Ingold, *Soc.* **1927**, 256). — Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure oder Permanganat 3-Nitrobenzoesäure. — Pikrat $C_{10}H_{14}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln oder Prismen. F: 166—167°. — Oxalat $C_{10}H_{14}O_2N_2 + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Alkohol). F: 186°.

Trimethyl-[3-nitro-β-phenäthyl]-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{18}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Salze des Trimethyl-[3-nitro-β-phenäthyl]-ammoniumhydroxyds entstehen: Beim Kochen von 3-Nitro-β-phenäthylamin-hydrochlorid mit Dimethylsulfat und Natriumcarbonat in Alkohol (Goss, Hanhart, Ingold, *Soc.* **1927**, 258). In geringer Menge neben isomeren Verbindungen beim Eintragen von Trimethyl-β-phenäthyl-ammoniumpikrat in Salpetersäure (D: 1,5) in der Kälte (G., H., I.). — Das Pikrat gibt bei der Oxydation mit Permanganat 3-Nitrobenzoesäure. — Pikrat $C_{11}H_{17}O_2N_2\cdot C_6H_2O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 147—148°.

β-[4-Nitro-phenyl]-äthylamin, 4-Nitro-β-phenäthylamin $C_8H_{10}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ (H 1100; E I 477). *B.* Als Hauptprodukt bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) auf β-Phenäthylamin bei —10° (Goss, Hanhart, Ingold, *Soc.* **1927**, 252). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat 4-Nitro-benzoesäure. — $C_8H_{10}O_2N_2 + HCl$. F: 209—210°.

Methyl-[4-nitro-β-phenäthyl]-amin $C_9H_{12}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$. Vgl. darüber Goss, Hanhart, Ingold, *Soc.* **1927**, 255.

Dimethyl-[4-nitro-β-phenäthyl]-amin $C_{10}H_{14}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$ (H 1100). *B.* Zur Bildung durch Nitrierung von Dimethyl-β-phenäthylamin vgl. Goss, Hanhart, Ingold, *Soc.* **1927**, 255. Durch Erhitzen von 4-Nitro-β-phenäthylamin-hydrochlorid mit Formaldehyd-Lösung auf 135° (Goss, H., I., *Soc.* **1927**, 256; H., I., *Soc.* **1927**, 1009). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat 4-Nitro-benzoesäure (Goss, H., I.). Liefert beim Erwärmen mit β-Phenäthylchlorid 4-Nitro-styrol, Dimethyl-β-phenäthylamin und Dimethyl-di-β-phenäthyl-ammoniumchlorid (H., I.). — Pikrat $C_{10}H_{14}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Aceton + Benzol oder Aceton + Alkohol). F: 162° (Goss, H., I.).

Trimethyl-[4-nitro-β-phenäthyl]-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{18}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ (E I 478). *B.* Salze des Trimethyl-[4-nitro-β-phenäthyl]-ammoniumhydroxyds entstehen: Als Hauptprodukt beim Eintragen von Trimethyl-β-phenäthyl-ammoniumpikrat in Salpetersäure (D: 1,5) in der Kälte (Goss, Hanhart, Ingold, *Soc.* **1927**, 257). Durch Umsetzung von 4-Nitro-β-phenäthylamin-hydrochlorid mit Dimethylsulfat und Natriumcarbonat in Alkohol oder von Dimethyl-[4-nitro-β-phenäthyl]-amin mit Methyljodid und Natrium-

carbonat in Benzol (Goss, H., 1.). — Das Pikrat gibt bei der Oxydation mit Permanganat 4-Nitro-benzoesäure. — Jodid $C_{11}H_{17}O_2N_2 \cdot I$. Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 206°. — Pikrat $C_{11}H_{17}O_2N_2 \cdot C_6H_2O_7N_3$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 144—145°.

Benzoesäure-[bis-(4-nitro-β-phenäthyl)-amid], Benzoyl-[4.4'-dinitro-di-β-phenäthylamin] $C_{23}H_{21}O_5N_3 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoesäure-di-β-phenäthylamid und rauchender Salpetersäure unter Kühlung (v. BRAUN, BLESSING, *B.* **56**, 2155). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 152°. — Liefert beim Destillieren mit Phosphorpentachlorid im Vakuum 4-Nitro-β-phenäthylchlorid.

Diäthyl-[2.4-dinitro-β-phenäthyl]-amin $C_{12}H_{17}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Diäthylaminomethyl-isoamyl-äther mit 2.4-Dinitro-toluol in Isoamylalkohol auf 130° (McLEOD, ROBINSON, *Soc.* **119**, 1475). — Chloroplatinat $2C_{12}H_{17}O_4N_3 + H_2PtCl_6$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). — Pikrat. Prismen (aus Alkohol + Aceton). F: 164° (Zers.). Sehr explosiv beim Erhitzen.

$CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ · NO_2 · NO_2

5. ***3-Amino-1.2-dimethyl-benzol, 3-Amino-o-xylol, 2.3-Dimethyl-anilin, vic.-o-Xylidin, 1.2.3-Xylidin*** $C_8H_{11}N$, Formel I (H 1101; E I 478). *B.* Neben 4-Amino-o-xylol bei der Nitrierung von o-Xylol und Hydrierung des Reaktionsprodukts in Gegenwart von Nickel bei 180—190° (MAILHE, DE GODON, *C. r.* **171**, 1154). Zur Bildung durch Reduktion von 3-Nitro-o-xylol mit Eisenfeile und Essigsäure (H 1101) vgl. YOKOYAMA, *Helv.* **12**, 771. — Zur Reinigung über die Formylverbindung und zur Isolierung aus Handelsxylidin (H 1101) vgl. GOLDSCHMIDT, *B.* **58**, 40 Anm.; BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* **41**, 955. Reinigung über die Acetylverbindung: Y. — $D_4^{15,8}$: 0,9963; $n_\alpha^{15,8}$: 1,5649; $n_D^{15,8}$: 1,5706; $n_\beta^{15,8}$: 1,5866; $n_\gamma^{15,8}$: 1,6006 (v. AUWERS, *A.* **422**, 186). — Liefert bei der Oxydation mit Blei(IV)-oxyd und Eisessig in Äther „Xylylxylochinondiimid" (s. u.) und 2.3.2'.3'-Tetramethyl-azobenzol (G., *B.* **58**, 32, 41).

2.3-Dimethyl-benzochinon-(1.4)-imid-(1)-[2.3-dimethyl-anil]-(4), Xylylxylochinondiimid $C_{16}H_{18}N_2$, Formel II (R = H). *B.* Neben 2.3.2'.3'-Tetramethyl-azobenzol beim Schütteln von vic.-o-Xylidin mit Blei(IV)-oxyd und Eisessig in Äther; Isolierung erfolgt durch Behandeln des Reaktionsgemisches mit Zinkstaub, Abscheidung des entstandenen 4-Amino-2.3.2'.3'-tetramethyl-diphenylamins als Oxalat und Oxydation mit Blei(IV)-oxyd in Äther (GOLDSCHMIDT, *B.* **58**, 32, 40, 41). — Braunrote Krystalle (aus Petroläther). F: 67,5—68,5°. Sehr leicht löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die Lösungen sind je nach der Konzentration gelb bis orangegelb und werden auf Zusatz von äther. Salzsäure rotviolett, überschüssige Salzsäure bewirkt Hydrolyse.

I. CH_3, CH_3, NH_2 — II. H_3C, CH_3, H_3C, CH_3, N:, :NH, R, R — III. CH_3, Cl, CH_3, NH_2 — IV. CH_3, CH_3, Cl, NH_2, Cl — V. CH_3, Cl, CH_3, NH_2, Cl — VI. CH_3, CH_3, NH_2

2.3.4.5-Tetramethyl-benzochinon-(1.4)-imid-(1)-[2.3-dimethyl-anil]-(4), Xylyldurochinondiimid $C_{18}H_{22}N_2$, Formel II (R = CH_3). *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation eines äquimolekularen Gemisches aus vic.-o-Xylidin und 3-Amino-durol mit Blei(IV)-oxyd und Eisessig in Äther; Isolierung erfolgt durch Behandlung des Reaktionsgemisches mit Zinkstaub, Abscheidung des entstandenen 4-Amino-2.3.5.6.2'.3'-hexamethyl-diphenylamins als Oxalat und Rückoxydation (GOLDSCHMIDT, *B.* **58**, 32, 41, 43). — Krystalle. F: 83—84°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Gibt beim Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure Durochinon und vic.-o-Xylidin.

3-Formamino-o-xylol, Ameisensäure-vic.-o-xylidid, Formyl-vic.-o-xylidin $C_9H_{11}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CHO$. *B.* Durch Kochen von vic.-o-Xylidin mit Ameisensäure (GOLDSCHMIDT, *B.* **58**, 40 Anm. 1). — Krystalle (aus Alkohol). F: 101,5—102° (G.), 101—102° (BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* **41**, 955).

3-Acetamino-o-xylol, Essigsäure-vic.-o-xylidid, Acet-vic.-o-xylidid $C_{10}H_{13}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 1101). Krystalle (aus Benzol). F: 133° (YOKOYAMA, *Helv.* **12**, 772), 135° (v. AUWERS, WIENERS, *B.* **58**, 2816), 135—136° (BAMBERGER, *B.* **59**, 429). — Gibt bei der Einw. von 2 Atomen Chlor in Eisessig hauptsächlich 6-Chlor-3-acetamino-o-xylol (HINKEL, COLLINS, AYLING, *Soc.* **123**, 2972; vgl. H., AY., WALTERS, *Soc.* **1934**, 284). — Hydrobromid $C_{10}H_{13}ON + HBr$. Tafeln (DADSWELL, KENNER, *Soc.* **1927**, 1104).

N.N'-Bis-[2.3-dimethyl-phenyl]-harnstoff $C_{17}H_{20}ON_2 = [(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH]_2CO$ (H 1102). *B.* Beim Kochen von vic.-o-Xylidin mit Semicarbazidhydrochlorid (MAZUREWITSCH, *Bl.* [4] **35**, 1185; Ж. **56**, 58; *C.* **1925** II, 541). — Krystalle (aus Alkohol). F: 242° (Zers.).

2.3 - Dimethyl - phenylthioharnstoff $C_9H_{12}N_2S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von 2.3-Dimethyl-phenylsenföl mit alkoh. Ammoniak (DYSON, GEORGE, HUNTER, *Soc.* **1927**, 440; D., *C.* **1928** I, 1649). — Nadeln (aus Alkohol). F: 182°.

2.3 - Dimethyl - phenylisothiocyanat, 2.3 - Dimethyl - phenylsenföl $C_9H_9NS = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:CS$. *B.* Beim Eintragen einer Chloroform-Lösung von vic.-o-Xylidin in eine wäßr. Suspension von Thiophosgen bei 15° unter Rühren (DYSON, GEORGE, HUNTER, *Soc.* **1927**, 440; D., *C.* **1928** I, 1649). — Stechend riechendes Öl. Kp_{760}: 262—263°.

6-Chlor-3-amino-o-xylol, 4-Chlor-2.3-dimethyl-anilin $C_8H_{10}NCl$, Formel III auf S. 601. *B.* Beim Erwärmen von 6-Chlor-3-nitro-o-xylol mit Zinn(II)-chlorid und konz. Salzsäure (HINKEL, COLLINS, AYLING, *Soc.* **123**, 2972). Durch Erhitzen des Acetylderivats mit verd. Schwefelsäure (H., C., AY., *Soc.* **123**, 2973). — Krystalle (aus Petroläther). F: 30—31°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln außer Petroläther.

6-Chlor-3-acetamino-o-xylol $C_{10}H_{12}ONCl = (CH_3)_2C_6H_2Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man leitet Chlor in eine Lösung von Acet-vic.-o-xylidid in Eisessig, bis die Gewichtszunahme 1 Atom Chlor entspricht (HINKEL, COLLINS, AYLING, *Soc.* **123**, 2972; vgl. H., AY., WALTERS, *Soc.* **1934**, 284). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 150°. Löslich in heißem Benzol, fast unlöslich in Petroläther.

4.5 - Dichlor -3- amino -o- xylol, 5.6-Dichlor-2.3-dimethyl-anilin $C_8H_9NCl_2$, Formel IV auf S. 601. *B.* Durch Erwärmen von 4.5-Dichlor-3-nitro-o-xylol mit Eisenfeile und Eisessig auf dem Wasserbad (HINKEL, AYLING, BEVAN, *Soc.* **1928**, 1877). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 88°.

4.5 - Dichlor -3- acetamino -o- xylol $C_{10}H_{11}ONCl_2 = (CH_3)_2C_6HCl_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 197° (HINKEL, AYLING, BEVAN, *Soc.* **1928**, 1877).

4.6 - Dichlor - 3 - amino - o - xylol, 4.6-Dichlor-2.3-dimethyl-anilin $C_8H_9NCl_2$, Formel V auf S. 601. Eine von HINKEL, AYLING, BEVAN (*Soc.* **1928**, 1878) so formulierte Verbindung vom Schmelzpunkt 171° hat nicht diese Konstitution; 4.6-Dichlor-3-amino-o-xylol schmilzt bei 44°, das Acetylderivat bei 188° (H., AY., WALTERS, *Soc.* **1934**, 285).

6. ***4-Amino-1.2-dimethyl-benzol, 4-Amino-o-xylol, 3.4-Dimethyl-anilin, asymm. o-Xylidin, 1.2.4-Xylidin*** $C_8H_{11}N$, Formel VI auf S. 601 (H 1103; E I 480). *B.* Neben 3-Amino-o-xylol bei der Nitrierung von o-Xylol und Hydrierung des Reaktionsprodukts in Gegenwart von Nickel bei 180—190° (MAILHE, DE GODON, *C. r.* **171**, 1154). Bei der Reduktion von ω'-Chlor-4-nitro-o-xylol (E II 5, 286) mit Zinn und Salzsäure (STEPHEN, SHORT, GLADDING, *Soc.* **117**, 526). — Isolierung aus Xylidin des Handels über das Pikrat: MORGAN, HICKINBOTTOM, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 222 T; *C.* **1926** II, 2292; über das Formylderivat: BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* **41**, 955. — Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung: FRANCIS, *Am. Soc.* **47**, 2595; **48**, 1635. — Chloroplatinat $2C_8H_{11}N + H_2PtCl_6$ (ST., SH., GL., *Soc.* **117**, 526). — Pikrat. Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 220° (Mo., H.). — Saures Salz der Diglykolsäure $C_8H_{11}N + C_4H_6O_5$. Nadeln. F: 153° (SIDO, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **31**, 128; *C.* **1921** III, 33).

4-Dimethylamino - o - xylol, Dimethyl - asymm. -o- xylidin $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N(CH_3)_2$ (H 1103). Kp: 231,8—232,2° (LEY, PFEIFFER, *B.* **54**, 377). D_4^{20}: 0,9386. n_α^{20}: 1,5419; n_D^{20}: 1,5481; n_β^{20}: 1,5643; n_γ^{20}: 1,5800. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: L., PF., *B.* **54**, 365. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{10}H_{15}N + C_6H_3O_6N_3$. Schwarzviolette Nadeln. F: 103° (L., PF., *B.* **54**, 378). Die Lösung in Chloroform ist rotviolett.

4-Acetamino-o-xylol, Essigsäure-asymm.-o-xylidid, Acet-asymm.-o-xylidid $C_{10}H_{13}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 1104; E I 481). — Hydrobromid $C_{10}H_{13}ON + HBr + H_2O$. Prismen (DADSWELL, KENNER, *Soc.* **1927**, 1104).

N.N'-Bis-[3.4-dimethyl-phenyl]-harnstoff (?) $C_{17}H_{20}ON_2 = [(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH]_2CO$ (H 1104). *B.* Beim Leiten des Dampfes von Ameisensäure-asymm.-o-xylidid[1]) über Nickel bei 400° (MAILHE, *C. r.* **176**, 903). — F: 236°.

N.N' - Bis - [3.4 - dimethyl - phenyl] - guanidin $C_{17}H_{21}N_3 = [(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH]_2C:NH$ bzw. $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C(NH_2):N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Amino-o-xylol und Bromcyan in Wasser bei 80—85° (NAUNTON, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 378 T; *C.* **1927** I, 368). Durch Behandlung von N.N'-Bis-[3.4-dimethyl-phenyl]-thioharnstoff mit alkoh. Ammoniak (N.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 247—248°. — Verhalten als Vulkanisationsbeschleuniger: N.

3.4 - Dimethyl - phenylthioharnstoff $C_9H_{12}N_2S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von 3.4-Dimethyl-phenylsenföl mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1704; D., HUNTER, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 84 T; *C.* **1926** I, 3139). — Nadeln (aus Alkohol). F: 141,5—142,5° (korr.) (D., G.). Leicht löslich in Alkohol.

---

[1]) Für diese Verbindung wird im Original ein von der Literatur abweichender Schmelzpunkt (97° statt 52°; vgl. H 1104) angegeben.

N.N'-Bis-[3.4-dimethyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = [(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH]_2CS$. *B.* Beim Kochen von asymm.-o-Xylidin mit $^1/_2$ Mol Thiophosgen in Wasser (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1705) oder mit 1 Mol 3.4-Dimethyl-phenylsenföl in Alkohol (D., HUNTER, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 84 T; *C.* **1926** I, 3139). — Nadeln (aus Alkohol). F: 178,5—179° (korr.) (D., G.), 171° bis 172° (NAUNTON, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 377 T; *C.* **1927** I, 368). — Verhalten als Vulkanisationsbeschleuniger: N.

3.4-Dimethyl-phenylisothiocyanat, 3.4-Dimethyl-phenylsenföl $C_9H_9NS = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N:CS$. *B.* Bei der Umsetzung äquimolekularer Mengen asymm.-o-Xylidin und Thiophosgen in Wasser (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1704) oder in Wasser + Chloroform (D., HUNTER, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 84 T; *C.* **1926** I, 3139). — Anisartig riechendes Öl. Kp: 263—264° (korr.) (D., G.).

Disulfocyanessigsäure-asymm.-o-xylidid $C_{11}H_{12}O_7N_2S_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot C(SO_3H)_2\cdot CN$. *B.* Durch Behandeln von nicht näher beschriebenem Cyanessigsäure-asymm.-o-xylidid mit überschüssiger Chlorsulfonsäure in Chloroform (NAIK, AMIN, *J. indian chem. Soc.* **5**, 583; *C.* **1929** I, 994; Priv.-Mitt.). — Schuppen mit 2 H_2O (aus Wasser). Zersetzt sich zwischen 270° und 280°.

6-Chlor-4-amino-o-xylol, 5-Chlor-3.4-dimethyl-anilin $C_8H_{10}NCl$, Formel VII. *B.* Bei der Reduktion von 6-Chlor-4-nitro-o-xylol mit Zinn(II)-chlorid und konz. Salzsäure in Alkohol (HINKEL, *Soc.* **125**, 1853). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 72°. — Gibt mit 40%iger Schwefelsäure ein schwer lösliches Sulfat.

3.5-Dichlor-4-amino-o-xylol, 2.6-Dichlor-3.4-dimethyl-anilin $C_8H_9NCl_2$, Formel VIII (H 1105). *B.* Durch Erwärmen von 3.5-Dichlor-4-nitro-o-xylol mit Eisenfeile und Eisessig auf dem Wasserbad (HINKEL, AYLING, BEVAN, *Soc.* **1928**, 1878). — F: 47,5° (H., AY., B.). Unlöslich in kalter konzentrierter Salzsäure (H., *Soc.* **117**, 1301).

3.5-Dichlor-4-acetamino-o-xylol $C_{10}H_{11}ONCl_2 = (CH_3)_2C_6HCl_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 1105). Nadeln (aus Wasser). F: 196° (HINKEL, AYLING, BEVAN, *Soc.* **1928**, 1878).

3.6-Dichlor-4-amino-o-xylol, 2.5-Dichlor-3.4-dimethyl-anilin $C_8H_9NCl_2$, Formel IX. *B.* Durch Erwärmen von 3.6-Dichlor-4-nitro-o-xylol mit Eisenfeile und Eisessig auf dem Wasserbad (HINKEL, AYLING, BEVAN, *Soc.* **1928**, 1878). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 82°.

VII. (Benzolring: oben CH_3; $Cl\cdot$, $\cdot CH_3$; unten NH_2)
VIII. (Benzolring: oben CH_3; $\cdot CH_3$; $Cl\cdot$, $\cdot Cl$; unten NH_2)
IX. (Benzolring: oben CH_3; $Cl\cdot$, $\cdot CH_3$; $\cdot Cl$; unten NH_2)
X. (Benzolring: oben CH_3; $Cl\cdot$, $\cdot CH_3$; $Cl\cdot$; unten NH_2)

3.6-Dichlor-4-diacetylamino-o-xylol $C_{12}H_{13}O_2NCl_2 = (CH_3)_2C_6HCl_2\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erwärmen von 3.6-Dichlor-4-amino-o-xylol mit Acetylchlorid und Acetanhydrid auf dem Wasserbad (HINKEL, AYLING, BEVAN, *Soc.* **1928**, 1878). — Prismen (aus Alkohol). F: 141°.

5.6-Dichlor-4-amino-o-xylol, 5.6-Dichlor-3.4-dimethyl-anilin $C_8H_9NCl_2$, Formel X. *B.* Durch Erwärmen von 5.6-Dichlor-4-nitro-o-xylol mit Eisenfeile und Eisessig auf dem Wasserbad (HINKEL, AYLING, BEVAN, *Soc.* **1928**, 1877). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 63°.

5.6-Dichlor-4-acetamino-o-xylol $C_{10}H_{11}ONCl_2 = (CH_3)_2C_6HCl_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 147° (HINKEL, AYLING, BEVAN, *Soc.* **1928**, 1877).

7. ***1¹-Amino-1.2-dimethyl-benzol, ω-Amino-o-xylol, 2-Methyl-benzylamin*** $C_8H_{11}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH_2$ (H 1106). *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von o-Toluylsäureamid an einer Bleikathode in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure bei 35—40° (KINDLER, *Ar.* **1927**, 400). Neben anderen Produkten bei der Hydrierung von o-Tolunitril in Gegenwart von Nickel in Äther oder absol. Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur (MIGNONAC, *C. r.* **171**, 116) oder in wenig Dekalin oder Isoamylalkohol bei 110—130° und 20 Atm. Druck (v. BRAUN, CAHN, *A.* **436**, 271; v. B., BLESSING, ZOBEL, *B.* **56**, 1990). Vgl. a. Bildung des Acetylderivats, S. 604. Zur Bildung durch Reduktion von o-Tolunitril mit Natrium und Alkohol (H 1106) vgl. SHOESMITH, SLATER, *Soc.* **125**, 2280. — Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b in Wasser bei 25°: $1,70\times 10^{-5}$ (potentiometrisch bestimmt) (CAROTHERS, BICKFORD, HURWITZ, *Am. Soc.* **49**, 2908). — Hydrochlorid (H 1106). F: 225° (korr.) (K., *Ar.* **1927**, 400).

Bis-[2-methyl-benzyl]-amin, 2.2'-Dimethyl-dibenzylamin $C_{16}H_{19}N = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2NH$. *B.* In geringer Menge neben 2-Methyl-benzylamin bei der Hydrierung von o-Tolunitril in Gegenwart von Nickel in Dekalin oder Isoamylalkohol bei 110—130° und 20 Atm. Druck (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* **56**, 1990, 1999). — Kp_{16}: 190°. — Hydrochlorid. F: 202°. Schwer löslich in Wasser. — Pikrat. F: 133°. Leicht löslich in Alkohol.

[2-Methyl-benzyliden]-[2-methyl-benzylamin] $C_{16}H_{17}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Neben 2-Methyl-benzylamin bei der Hydrierung von o-Tolunitril in Gegenwart von Nickel in Äther oder absol. Alkohol (MIGNONAC, *C. r.* **171**, 116). — Kp_5: 170—171°.

Acetyl-[2-methyl-benzylamin], Acetyl-o-tolubenzylamin $C_{10}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 1107). *B.* Bei der Hydrierung eines Gemisches aus o-Tolunitril und Acetanhydrid in Gegenwart von Platinoxyd (CAROTHERS, JONES, *Am. Soc.* 47, 3056). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzol + Ligroin). F: 76—76,5°. 1 g löst sich in 10 cm³ ca. 4 n-Salzsäure (C., J., *Am. Soc.* 47, 3054 Anm.).

N-Phenyl-N'-[2-methyl-benzyl]-harnstoff $C_{15}H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Methyl-benzylamin und Phenylisocyanat (CAROTHERS, JONES, *Am. Soc.* 47, 3054). — F: 167,5—168° (korr.). Unlöslich in verd. Säuren.

Benzolsulfonyl-[2-methyl-benzylamin] $C_{14}H_{15}O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Methyl-benzylamin und Benzolsulfochlorid in 5n-Natronlauge (CAROTHERS, JONES, *Am. Soc.* 47, 3054). — F: 128,3—129,1° (korr.). Unlöslich oder schwer löslich in kalter verdünnter Alkalilauge.

4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-[2-methyl-benzylamid] $C_{14}H_{14}O_2NBrS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Br$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (CAROTHERS, JONES, *Am. Soc.* 47, 3054). — F: 106,5—107° (korr.).

p-Toluolsulfonyl-[2-methyl-benzylamin] $C_{15}H_{17}O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (CAROTHERS, JONES, *Am. Soc.* 47, 3054). — F: 118,7—119,2° (korr.).

2¹-Chlor-1¹-amino-o-xylol, 2-Chlormethyl-benzylamin $C_8H_{10}NCl = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (H 1107). *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende alkoholische Lösung von 2-Äthoxymethyl-benzylamin (v. BRAUN, REICH, *A.* 445, 241). Neben o-Xylylenchlorid bei analoger Behandlung von Bis-[2-äthoxymethyl-benzyl]-amin (v. B., R., *A.* 445, 242). — Gibt beim Erwärmen mit Natronlauge Isoindolin $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}>NH$, 2-[2-Aminomethyl-benzyl]-isoindolin und andere Produkte (v. B., ZOBEL, *A.* 445, 260). — Salze: v. B., R., *A.* 445, 242. — $C_8H_{10}NCl + HCl$. F: 222°. Schwer löslich in Alkohol. — Chloroplatinat. F: 218°. — Pikrat $C_8H_{10}NCl + C_6H_3O_7N_3$. F: 187°. Leicht löslich in Alkohol.

Benzoyl-[2-chlormethyl-benzylamin] $C_{15}H_{14}ONCl = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von 2-Chlormethyl-benzylamin mit Benzoylchlorid und Natronlauge unter guter Kühlung (v. BRAUN, REICH, *A.* 445, 243). — Krystalle (aus Alkohol). F: 119°.

Benzoyl-[bis-(2-brommethyl-benzyl)-amin] $C_{23}H_{21}ONBr_2 = (CH_2Br \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Bis-[2-äthoxymethyl-benzyl]-amin durch Benzoylieren und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 70° (v. BRAUN, ZOBEL, *B.* 56, 2145). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 124°.

8. ***2-Amino-1.3-dimethyl-benzol, 2-Amino-m-xylol, 2.6-Dimethyl-anilin, vic.-m-Xylidin, 1.3.2-Xylidin*** $C_8H_{11}N$, s. nebenstehende Formel (H 1107; E I 482). Isolierung aus Handelsxylidin (vgl. H 1107; E I 482) über das Formylderivat: BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* 41, 955; über das Acetylderivat: MORGAN, HICKINBOTTOM, *J. Soc. chem. Ind.* 45, 222 T; *C.* 1926 II, 2292. — Kp_{749}: 215,8—216,4° (LEY, PFEIFFER, *B.* 54, 377). D_4^{14}: 0,9846 (v. AUWERS, *A.* 422, 186); D_4^{20}: 0,9796 (L., PF.). n_α^{14}: 1,5579; n_D^{14}: 1,5635; n_β^{14}: 1,5792; n_γ^{14}: 1,5928 (v. AU.); n_α^{20}: 1,5552; n_D^{20}: 1,5612; n_β^{20}: 1,5763; n_γ^{20}: 1,5903 (L., PF.). — Gibt bei der Hydrierung an kolloidem Platin in Eisessig + Salzsäure bei 50° und 3 Atm. Druck 2^c-Amino-$1^c.3^t$-dimethyl-cyclohexan und 2^c-Amino-$1^c.3^c$-dimethyl-cyclohexan (S. 20) (SKITA, *B.* 56, 2243; Priv.-Mitt.). Gibt beim Chlorieren in Eisessig bei 10—15° 5-Chlor-2-amino-m-xylol und andere Produkte (DADSWELL, KENNER, *Soc.* 1927, 1106). — Hydrochlorid (H 1108). Zersetzt sich bei 236° (SK., *B.* 56, 2241).

CH_3 · NH_2 · CH_3

2-Dimethylamino-m-xylol, Dimethyl-vic.-m-xylidin $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N(CH_3)_2$ (H 1108). Kp_{749}: 195—196,2° (LEY, PFEIFFER, *B.* 54, 377). D_4^{20}: 0,9147. n_α^{20}: 1,5086; n_D^{20}: 1,5131; n_β^{20}: 1,5249; n_γ^{20}: 1,5365. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: L., PF., *B.* 54, 365. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{10}H_{15}N + C_6H_3O_6N_3$. Scharlachrote Tafeln. F: 108° (L., PF.). Die Lösung in Chloroform ist hellgelb.

2-Formamino-m-xylol, Ameisensäure-vic.-m-xylidid, Formyl-vic.-m-xylidin $C_9H_{11}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CHO$ (H 1109). F: 165° (BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* 41, 955).

2-Acetamino-m-xylol, Essigsäure-vic.-m-xylidid, Acet-vic.-m-xylidid $C_{10}H_{13}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 1109). F: 176° (SKITA, *B.* 54, 2241; MORGAN, HICKINBOTTOM, *J. Soc. chem. Ind.* 45, 222 T; *C.* 1926 II, 2292). Schwer löslich in Benzol (M., H.). — $C_{10}H_{13}ON + HBr$. Nadeln (DADSWELL, KENNER, *Soc.* 1927, 1104). — $C_{10}H_{13}ON + HNO_3$. Prismen (D., K.).

2-[3-Nitro-benzamino]-m-xylol, [3-Nitro-benzoyl]-vic.-m-xylidin $C_{15}H_{14}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus vic.-m-Xylidin und 3-Nitro-benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin (DADSWELL, KENNER, *Soc.* **1927**, 1107). — Nadeln (aus Alkohol). F: 188° bis 189°. — Gibt bei der Nitrierung 4-Nitro-2-[3-nitro-benzamino]-m-xylol.

2-Cyanacetamino-m-xylol, Cyanessigsäure-vic.-m-xylidid $C_{11}H_{12}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Durch Erhitzen von Cyanessigester und vic.-m-Xylidin auf 160—170° (NAIK, BHAT, *J. indian chem. Soc.* 4, 550; *C.* **1928** I, 1759). — Krystalle (aus Alkohol). F: 107°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Aceton, schwerer in Benzol und Chloroform, sehr schwer in Tetrachlorkohlenstoff, Äther und heißem Wasser.

2.6-Dimethyl-phenylthioharnstoff $C_9H_{12}N_2S = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von 2.6-Dimethyl-phenylsenföl mit alkoh. Ammoniak (DYSON, GEORGE, HUNTER, *Soc.* **1927**, 440). — Prismen (aus Alkohol). F: 190°.

N-Phenyl-N'-[2.6-dimethyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$ (H 1109). F: 186—187° (BUSCH, SCHMIDT, *B.* **62**, 1455 Anm. 8).

N.N'-Bis-[2.6-dimethyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = [(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH]_2CS$ (H 1109). *B.* Aus 2.6-Dimethyl-phenylsenföl und vic.-m-Xylidin in Alkohol (DYSON, GEORGE, HUNTER, *Soc.* **1927**, 440). — Tafeln. F: 208°.

2.6-Dimethyl-phenylisothiocyanat, 2.6-Dimethyl-phenylsenföl $C_9H_9NS = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N:CS$ (H 1109). *B.* Aus vic.-m-Xylidin und Thiocarbonylchlorid in Wasser + Chloroform bei 15° (DYSON, GEORGE, HUNTER, *Soc.* **1927**, 440). — Kp_{760}: 247°.

4-Chlor-2-amino-m-xylol, 3-Chlor-2.6-dimethyl-anilin $C_8H_{10}NCl$, Formel I (X = Cl). *B.* Durch Reduktion von 4-Chlor-2-nitro-m-xylol mit Zinn und Salzsäure (DADSWELL, KENNER, *Soc.* **1927**, 1106). — Kp_{17}: 136—138°.

I. [Benzolring: CH_3, NH_2, CH_3, X] II. [Benzolring: CH_3, NH_2, CH_3, X]

4-Chlor-2-acetamino-m-xylol $C_{10}H_{12}ONCl = (CH_3)_2C_6H_2Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 146—147° (DADSWELL, KENNER, *Soc.* **1927**, 1106).

5-Chlor-2-amino-m-xylol, 4-Chlor-2.6-dimethyl-anilin $C_8H_{10}NCl$, Formel II (X = Cl). *B.* Durch Reduktion von 5-Chlor-2-nitro-m-xylol mit Zinn und Salzsäure (DADSWELL, KENNER, *Soc.* **1927**, 1106). Neben anderen Produkten beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von vic.-m-Xylidin in Eisessig (D., K.). — Nadeln. F: 44—45°.

5-Chlor-2-acetamino-m-xylol $C_{10}H_{12}ONCl = (CH_3)_2C_6H_2Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 195° (DADSWELL, KENNER, *Soc.* **1927**, 1106).

4-Brom-2-amino-m-xylol, 3-Brom-2.6-dimethyl-anilin $C_8H_{10}NBr$, Formel I (X = Br) (H 1110). *B.* Durch Kochen des Acetylderivats mit 50%iger Schwefelsäure (DADSWELL, KENNER, *Soc.* **1927**, 1106). — Kp_{24-25}: 159—161°.

4-Brom-2-acetamino-m-xylol $C_{10}H_{12}ONBr = (CH_3)_2C_6H_2Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 1110). *B.* Durch Einw. von Brom auf eine Suspension von 2-Acetamino-m-xylol in konstant siedender Bromwasserstoffsäure oder in Schwefelsäure (DADSWELL, KENNER, *Soc.* **1927**, 1105). — F: 135° bis 136°.

4-Brom-2-[3-nitro-benzamino]-m-xylol $C_{15}H_{13}O_3N_2Br = (CH_3)_2C_6H_2Br\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 170—171° (DADSWELL, KENNER, *Soc.* **1927**, 1106).

5-Brom-2-amino-m-xylol, 4-Brom-2.6-dimethyl-anilin $C_8H_{10}NBr$, Formel II (X = Br) (H 1110). *B.* Bei der Bromierung von vic.-m-Xylidin (vgl. H 1110) in konstant siedender Bromwasserstoffsäure bei 15—20° (DADSWELL, KENNER, *Soc.* **1927**, 1106).

5-Brom-2-acetamino-m-xylol $C_{10}H_{12}ONBr = (CH_3)_2C_6H_2Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 1110). *B.* Entsteht aus 2-Acetamino-m-xylol und Brom in Chloroform in Gegenwart von Eisendraht als einziges Reaktionsprodukt (DADSWELL, KENNER, *Soc.* **1927**, 1105), in Eisessig-Lösung neben 4-Brom-2-acetamino-m-xylol (NOELTING, BRAUN, THESMAR, *B.* **34** [1901], 2262; D., K.).

5-Brom-2-[3-nitro-benzamino]-m-xylol $C_{15}H_{13}O_3N_2Br = (CH_3)_2C_6H_2Br\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 186—187° (DADSWELL, KENNER, *Soc.* **1927**, 1106).

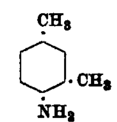
4-Nitro-2-amino-m-xylol, 3-Nitro-2.6-dimethyl-anilin $C_8H_{10}O_2N_2$, Formel I ($X = NO_2$) (H 1110). Gibt bei aufeinanderfolgender Einw. von Sulfomonopersäure in der Kälte und von Salpetersäure (D: 1,48) bei 40—45° 2.4-Dinitro-m-xylol (DADSWELL, KENNER, *Soc.* **1927**, 1105).

4-Nitro-2-[3-nitro-benzamino]-m-xylol $C_{15}H_{13}O_5N_3 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Einw. von Salpeterschwefelsäure bei 0° oder von Salpetersäure (D: 1,42) bei 25—50° auf 2-[3-Nitro-benzamino]-m-xylol (DADSWELL, KENNER, *Soc.* **1927**, 1107). Aus 4-Nitro-2-amino-m-xylol und 3-Nitro-benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin (D., K.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 170,5°.

5-Nitro-2-amino-m-xylol, 4-Nitro-2.6-dimethyl-anilin $C_8H_{10}O_2N_2$, Formel II auf S. 605 ($X = NO_2$). *B.* Bei längerem Erhitzen von 2.5-Dinitro-m-xylol mit wäßrig-methylalkoholischem Ammoniak auf 200° (IBBOTSON, KENNER, *Soc.* **123**, 1268). — Orangegelbe Nadeln. F: 158°.

5-Nitro-2-acetamino-m-xylol $C_{10}H_{12}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. F: 178° (IBBOTSON, KENNER, *Soc.* **123**, 1268).

9. ***4-Amino-1.3-dimethyl-benzol, 4-Amino-m-xylol, 2.4-Dimethyl-anilin, asymm. m-Xylidin, 1.3.4-Xylidin*** $C_8H_{11}N$, s. nebenstehende Formel (H 1111; E I 483). Isolierung aus Handelsxylidin (vgl. H 1111) über das Acetat: PORTER, THURBER, *Am. Soc.* **43**, 1197; SKITA, *A.* **427**, 269; MORGAN, HICKINBOTTOM, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 222 T; *C.* **1926** II, 2292; über das Formylderivat: BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* **41**, 955.



Physikalische Eigenschaften. Kp_{760}: 212° (REILLY, O'NEILL, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 227 T; *C.* **1927** II, 918). $D_4^{14,8}$: 0,9786 (v. AUWERS, *A.* **422**, 186); zur Dichte vgl. a. R., O'N. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1106,6 kcal/Mol (aus den Messungen von LEMOULT, *C. r.* **188**, 1038, neu berechnet) (SWIETOSLAWSKI, POPOW, *J. Chim. phys.* **22**, 397). $n_\alpha^{14,8}$: 1,5558; $n_D^{14,8}$: 1,5616; $n_\beta^{14,8}$: 1,5775; $n_\gamma^{14,8}$: 1,5913 (v. AU.). Lichtabsorption im Ultrarot bis 15 μ: W. W. COBLENTZ, Investigations of infra-red spectra [Washington 1905], S. 153, 159. Beugung von Röntgenstrahlen in flüssigem asymm. m-Xylidin: KRISHNAMURTI, *Indian J. Phys.* **2**, 362; *C.* **1928** I, 2694.

Ultramikroskopische Untersuchung der wäßr. Lösung: TRAUBE, KLEIN, *Koll.-Z.* **29**, 238; *C.* **1922** I, 233. Obere kritische Lösungstemperatur des Systems asymm. m-Xylidin-Glycerin: 196,5° (PARVATIKER, MCEWEN, *Soc.* **125**, 1491). Verteilung zwischen Wasser und Xylol bei 25°: SMITH, *J. phys. Chem.* **25**, 227. Einfluß einer dünnen Wandschicht auf die Ausflußzeit von Wasser aus Capillaren: TR., WHANG, *Ph. Ch.* **138**, 110. Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b in Wasser bei 25°: $5{,}65\times10^{-10}$ (potentiometrisch bestimmt) (BOURGEAUD, DONDELINGER, *C. r.* **179**, 1161; *Bl.* [4] **37**, 286; COURTOT, D., *A. ch.* [10] **4**, 322); bei 55°[1]: $8{,}6\times10^{-10}$ (aus der Geschwindigkeit der Rohrzuckerinversion) (ARNALL, *Soc.* **117**, 837). Salzbildung mit Bernsteinsäure, Fumarsäure und Maleinsäure (s. a. H 1114; E I 483) in wäßr. Lösung: SABALITSCHKA, DANIEL, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **30**, 482; *C.* **1921** I, 357. Kataphorese der konzentrierten wäßrigen Lösung: TR., K. Asymm. m-Xylidin erhöht die Entflammungstemperatur von Alkohol (TANAKA, NAGAI, *Pr. Acad. Tokyo* **2**, 222; *C.* **1927** I, 703) und die Klopffestigkeit von Treibstoffen (MIDGLEY, BOYD, *J. ind. eng. Chem.* **14**, 896; *C.* **1923** II, 935; EGERTON, GATES, *J. Inst. Petr. Technol.* **13**, 274, 280; *C.* **1928** II, 211).

Chemisches Verhalten. Reines asymm. m-Xylidin liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure sehr geringe Mengen Toluchinon, aber kein p-Xylochinon (NOELTING, BAUMANN, *B.* 18 [1885], 1151; vgl. FICHTER, MÜLLER, *Helv.* 8, 291). Bei mehrtägigem Aufbewahren von asymm. m-Xylidin mit Sulfomonopersäure in 2n-Schwefelsäure bei Raumtemperatur bildet sich neben anderen Produkten 2.4-Dimethyl-chinol (E II 8, 31); destilliert man das Reaktionsgemisch sofort oder 24 Stdn. nach dem Zusatz der Sulfomonopersäure mit Wasserdampf, so erhält man p-Xylochinon und geringe Mengen Oxy-m-xylochinon (E II 8, 304) (F., M., *Helv.* 8, 292). In analoger Weise ergibt auch die Oxydation mit Permanganat oder Blei(IV)-oxyd in schwefelsaurer Lösung bei Aufarbeitung in der Wärme p-Xylochinon (F., M.). Bei der Destillation einer Lösung von asymm. m-Xylidin und Eisenchlorid in 2n-Schwefelsäure erhält man beträchtliche Mengen Oxy-m-xylochinon (F., M.). Die elektrolytische Oxydation von asymm. m-Xylidin an Blei(IV)-oxyd- oder Platin-Anoden in 2n-Schwefelsäure ergibt bei mehrtägigem Aufbewahren der Anodenflüssigkeit bei 22—23° 2.4-Dimethyl-chinol, p-Xylochinon und etwas asymm. m-Xylenol, bei der Destillation der Anodenflüssigkeit mit Wasserdampf p-Xylohydrochinon bzw. (bei nachfolgender Oxydation mit Eisenchlorid) p-Xylochinon (F., M., *Helv.* 8, 294, 296). Bei der elektrolytischen Oxydation an Platin-Anoden in konz. Schwefelsäure wurde 5-Amino-2-oxy-p-xylol erhalten (F., M., *Helv.* 8, 297). Asymm. m-Xylidin wird in alkal. Lösung oder Emulsion elektrolytisch (an Platin-Anoden) und durch Permanganat oder Kaliumeisen(III)-cyanid zu 4.4'-Azo-m-xylol oxydiert (F., M., *Helv.* **8**, 297).

Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Platin in Eisessig + konz. Salzsäure bei 50—60° und 3 Atm. Druck 4^t-Amino-$1^c.3^t$-dimethyl-cyclohexan (S. 20) und 4^c-Amino-$1^c.3^t$-dimethyl-cyclohexan (S. 21) (SKITA, *A.* **427**, 270; *Z. ang. Ch.* **34**, 230; vgl. v. AUWERS, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* **62**, 121; *C.* **1927** II, 1563). Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von asymm. m-Xylidin in 2n-Salzsäure bei 10° entstehen sehr geringe Mengen 5-Chlor-4-amino-m-xylol (BAMBERGER, *A.* **443**, 208). Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung: FRANCIS, HILL, *Am. Soc.* **46**, 2502; FR., *Am. Soc.* **47**, 2595; **48**, 1635. Beim Einleiten von

[1]) Umgerechnet für k_W bei 55°: $7{,}3\times10^{-14}$.

Stickoxyden in eine salzsaure Lösung von asymm. m-Xylidin und nachfolgenden Erwärmen auf dem Wasserbad entsteht 6-Nitro-4-oxy-m-xylol (VARMA, KRISHNAMURTHY, *J. indian chem. Soc.* **3**, 325; *C.* **1927** I, 1433). Zur Geschwindigkeit der Diazotierung in salzsaurer Lösung (E I 483) vgl. BÖESEKEN, BRANDSMA, SCHOUTISSEN, *Versl. Akad. Amsterdam* **28**, 940, 944; *C.* **1920** III, 617. Asymm. m-Xylidin gibt mit Dischwefeldichlorid in wasserfreier Ameisensäure bei 30° die Verbindung der Formel I oder II Syst. Nr. 4401)[1]) (CASSELLA & Co., D.R.P. 370854; *C.* **1923** IV, 538; *Frdl.* **14**, 915).

I. CH_3 · [Benzolring mit CH_3] <N, S> S·Cl II. CH_3 · [Ring mit CH_3] <N=, =S> S, Cl

Liefert beim Aufbewahren mit 1 Mol Methyljodid unter Kühlung und nachfolgenden Erhitzen im Hartglas-Rohr auf 260° Mesidin (PORTER, THURBER, *Am. Soc.* **43**, 1197). Gibt beim Kochen mit 1 Mol Benzoylacetonitril bei Gegenwart von wenig Salicylaldehyd und Piperidin in Alkohol eine Verbindung $C_{17}H_{18}ON_2$ (E II **10**, 469) (KRISHNAMURTI, *Soc.* **1928**, 416).

Verwendung zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser: I. G. Farbenind., D.R.P. 436365, 443606; *Frdl.* **15**, 544, 900. — Mikrochemischer Nachweis auf Grund verschiedener Reaktionen: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 107 bis 113. Potentiometrische Bestimmung des Endpunkts bei der Gehaltsbestimmung durch Diazotierung: E. MÜLLER, DACHSELT, *Z. El. Ch.* **31**, 663.

Salze des asymm. m-Xylidins. $C_8H_{11}N + 4HF$. Krystalle (aus wäßr. Fluorwasserstoffsäure) (BERLINER, HANN, *J. phys. Chem.* **32**, 1145). — Acetat. Krystalle (aus Alkohol + Ligroin). Zersetzt sich von 60° an, ist bei 72° geschmolzen (SKITA, *A.* **427**, 270; vgl. MEISENHEIMER, MEIS, *B.* **57**, 294). — Salz der Benzolsulfonsäure $C_8H_{11}N + C_6H_6O_3S$. Krystalle (aus Alkohol). F: 233°; 100 g bei 15° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 1,46 g (KEYWORTH, *J. Soc. chem. Ind.* **48**, 342 T; *C.* **1925** I, 486). — Salz der 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_8H_{11}N + C_6H_5O_5NS$. Tafeln (aus Wasser). F: 185° (K., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 20 T; *C.* **1927** I, 1437). 100 g bei 15° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,72 g; leicht löslich in Alkohol. — Salz der 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) $C_8H_{11}N + C_7H_7O_5NS$. Hellgelbe Tafeln. F: 228° bis 229° (korr.) (K., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 398 T; *C.* **1927** II, 2597). 100 g bei 18° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,55 g; leicht löslich in heißem Alkohol. — Salz der 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4) $C_8H_{11}N + C_7H_7O_5NS + H_2O$. Hellgelbe Nadeln. F: 199° (korr.) (K., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 398 T; *C.* **1927** II, 2597). 100 g bei 14° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,52 g; leicht löslich in heißem Alkohol. — Salz der Naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_8H_{11}N + C_{10}H_8O_3S$. Nadeln (aus Alkohol). F: 167° (FORSTER, K., *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 300 T; *C.* **1924** II, 2582). 100 g bei 15° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 1,20 g; sehr leicht löslich in Alkohol. — Salz der Naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_8H_{11}N + C_{10}H_8O_3S$. Krystalle (aus Alkohol). F: 211° (F., K.). 100 g bei 10° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,27 g; schwer löslich in Alkohol. — Salz der Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) $C_8H_{11}N + C_{10}H_8O_4S$. Krystalle (aus 0,02 n-Salzsäure). F: 228—229° (korr.) (F., WATSON, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 224 T; *C.* **1927** II, 928). 100 g der bei 12° gesättigten Lösung in 1%iger Essigsäure enthalten 0,2 g. — Salz der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) $C_8H_{11}N + C_{10}H_8O_4S$. Nadeln. F: 220° (korr.) (F., K., *J. Soc. chem. Ind.* **46** [1927], 29 T). 100 g der bei 16° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 0,41 g. — Salz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) $2C_8H_{11}N + C_{10}H_8O_7S_2$. Gelbliche Tafeln. F: 196° (korr.) (F., K.). 100 g der bei 16° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 0,63 g. — Salz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) $2C_8H_{11}N + C_{10}H_8O_7S_2$. Rötliche Prismen. Schmilzt nicht bis 300° (F., K.). 100 g der bei 15° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 0,72 g. — Salz der 1.8-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) $2C_8H_{11}N + C_{10}H_8O_8S_2$. Rötliche Prismen. F: 307° (korr.; Zers.) (F., MOSBY, *J. Soc. chem. Ind.* **47**, 159 T; *C.* **1928** II, 768). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser.

Funktionelle Derivate des 4-Amino-m-xylols.

4-Methylamino-m-xylol, Methyl-asymm.-m-xylidin $C_9H_{13}N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_3$ (H 1115). Zur Bildung aus asymm. m-Xylidin und Dimethylsulfat vgl. FICHTER, MÜLLER, *Helv.* **8**, 299. — Gibt bei der elektrolytischen Oxydation in 2n-Schwefelsäure an Blei(IV)-oxyd-Anoden nicht rein isoliertes m-Xylochinol-methylimid $CH_3 \cdot N:C<\begin{matrix}C(CH_3):CH\\CH{=\!=}CH\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}$, das beim Erwärmen mit Natronlauge in Methylamin und m-Xylochinol (nachgewiesen durch Oxydation zu p-Xylochinon in saurer Lösung) gespalten wird.

4-Dimethylamino-m-xylol, Dimethyl-asymm.-m-xylidin $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N(CH_3)_2$ (H 1115; E I 483). Zur Bildung aus asymm. m-Xylidin und Dimethylsulfat vgl. LEY, PFEIFFER, *B.* **54**, 377; FICHTER, MÜLLER, *Helv.* **8**, 298. — D_4^{20}: 0,9164; n_α^{20}: 1,5157; n_D^{20}: 1,5201; n_β^{20}: 1,5328;

[1]) Zur Formulierung vgl. S. 55 Anm.

n_γ^{20}: 1,5449 (L., Pf.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: L., Pf., *B.* 54, 364. — Wird von Sulfomonopersäure zu Dimethyl-asymm.-m-xylidin-oxyd oxydiert (F., M.). Liefert bei der elektrolytischen Oxydation an Blei(IV)-oxyd- oder Platin-Anoden in 2 n-Schwefelsäure bei 12—15° m-Xylochinol (E II 8, 31) und andere Produkte (F., M.). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{10}H_{15}N + C_6H_3O_6N_3$. Bräunliche Tafeln. F: 114° (L., Pf.). Die Lösung in Chloroform ist orangegelb. — Pikrat $C_{10}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 121—123° (F., M.). Verpufft bei starkem Erhitzen.

Dimethyl-asymm.-m-xylidin-oxyd $C_{10}H_{15}ON = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N(CH_3)_2{:}O$. *B.* Beim Behandeln von Dimethyl-asymm.-m-xylidin mit Sulfomonopersäure (Fichter, Müller, *Helv.* 8, 298). — Pikrat $C_{10}H_{15}ON + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 138° (Zers.).

4-Butylamino-m-xylol, Butyl-asymm.-m-xylidin $C_{12}H_{19}N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Aus asymm. m-Xylidin bei 40-stdg. Kochen mit Butylchlorid, bei 5-stdg. Kochen mit Butyljodid und Sodalösung bei Gegenwart von Jod sowie beim Erhitzen mit Butylalkohol und Salzsäure in einem Kupferautoklaven (Reilly, O'Neill, *J. Soc. chem. Ind.* 46, 226 T, 227 T; *C.* 1927 II, 918). — Gelbliches Öl. Kp_{765}: 267—270°; Kp_{29}: 162—164°.

Cyclopentyl-asymm.-m-xylidin, asymm.-m-Xylidino-cyclopentan $C_{13}H_{19}N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_5H_9$. *B.* Beim Kochen von Cyclopentylbromid mit asymm. m-Xylidin (Loevenich, Mitarb., *B.* 62, 3094). — Flüssigkeit. Kp_{12}: 150—151°. — Saures Oxalat $C_{13}H_{19}N + C_2H_2O_4$. Tafeln (aus Methanol). F: 134°.

[3-Methyl-cyclohexyl]-asymm.-m-xylidin $C_{15}H_{23}N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_{10}\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3-Brom-1-methyl-cyclohexan mit asymm. m-Xylidin (Loevenich, Mitarb., *B.* 62, 3100). — Öl. Kp_1: 170—172,5°.

Pikryl-asymm.-m-xylidin, 2′.4′.6′-Trinitro-2.4-dimethyl-diphenylamin $C_{14}H_{12}O_6N_4 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_3$ (H 1115). *B.* Beim Erwärmen von asymm. m-Xylidin mit Tetryl (S. 424) in Benzol oder Alkohol (James, Jones, Lewis, *Soc.* 117, 1277). — Orangegelbe Nadeln. F: 157°.

Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-amin, 2.4.2′.4′-Tetramethyl-diphenylamin $C_{16}H_{19}N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2$ (H 1116). *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von 4-Azido-m-xylol mit alkoh. Schwefelsäure unter Kühlung (Bamberger, Brun, *Helv.* 7, 118). — Prismen (aus Alkohol). F: 58—58,5°. Unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren. — Hydrochlorid. Prismen. F: 166°.

[4-Nitro-benzyliden]-asymm.-m-xylidin, 4-Nitro-benzaldehyd-[2.4-dimethyl-anil] $C_{15}H_{14}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N{:}CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus asymm. m-Xylidin und 4-Nitro-benzaldehyd in Eisessig auf dem Wasserbad (Lowy, King, *Am. Soc.* 43, 627). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 88,5°. Löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol, Eisessig und Aceton, unlöslich in Wasser.

[2.4-Dinitro-benzyliden]-asymm.-m-xylidin, 2.4-Dinitro-benzaldehyd-[2.4-dimethyl-anil] $C_{15}H_{13}O_4N_3 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N{:}CH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Lowy, Wescott, *Am. Soc.* 42, 853). — Gelbe Nadeln (aus Aceton). F: 210,5°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, Aceton, Chloroform und Eisessig, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser.

[2.4.6-Trinitro-benzyliden]-asymm.-m-xylidin, 2.4.6-Trinitro-benzaldehyd-[2.4-dimethyl-anil] $C_{15}H_{12}O_6N_4 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N{:}CH\cdot C_6H_2(NO_2)_3$[1]). *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (Lowy, Balz, *Am. Soc.* 43, 345). — Gelbe, lichtempfindliche Krystalle (aus Alkohol). F: 203°.

4-Formamino-m-xylol, Ameisensäure-asymm.-m-xylidid, Formyl-asymm.-m-xylidin $C_9H_{11}ON = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CHO$ (H 1117). F: 113,5° (Brückner, *Z. ang. Ch.* 41, 955).

4-Acetamino-m-xylol, Essigsäure-asymm.-m-xylidid, Acet-asymm.-m-xylidid $C_{10}H_{13}ON = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 1118; E I 484). Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b in Wasser bei 55°[2]): $1{,}6\times10^{-12}$ (aus der Geschwindigkeit der Rohrzuckerinversion) (Arnall, *Soc.* 117, 837). — Beim Einleiten von Chlor in die essigsaure Lösung entsteht 2.5.6-Trichlor-4-acetamino-m-xylol (Bureš, Borgmann, *Č. čsl. Lékárn.* 7, 275; *C.* 1928 I, 1171). Gibt beim Aufbewahren mit Brom in Bromwasserstoffsäure (Kp: 126°) wenig 6-Brom-4-acetamino-m-xylol, in Chloroform bei Gegenwart von Eisendraht wenig 6-Brom-4-amino-m-xylol (Dadswell, Kenner, *Soc.* 1927, 1107). Umwandlung in 2.5-Dimethyl-indol (vgl. E I 484) erfolgt auch beim Erhitzen mit Natriumamid in Diäthylanilin auf 205° (I. G. Farbenind., D.R.P. 479283; *Frdl.* 16, 555). — Hydrochlorid $C_{10}H_{13}ON + HCl$. Tafeln (Dadswell, Kenner, *Soc.* 1927, 1104). — Hydrobromid $C_{10}H_{13}ON + HBr$. Prismen (D., K.).

[1]) Zur Konstitution vgl. indessen auch die Angaben im Artikel [2.4.6-Trinitro-benzyliden]-anilin, S. 114.
[2]) Umgerechnet für k_W bei 55°: $7{,}3\times10^{-14}$.

Acetylderivat des Butyl-asymm.-m-xylidins $C_{14}H_{21}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. Gelbes Öl. Kp_{765}: 290—293 (REILLY, O'NEILL, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 227 T; *C.* **1927** II, 918).

4-Benzamino-m-xylol, Benzoesäure-asymm.-m-xylidid $C_{15}H_{15}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 1119). Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b in Wasser bei 55°[1]): $1,4 \times 10^{-12}$ (aus der Geschwindigkeit der Rohrzuckerinversion) (ARNALL, *Soc.* **117**, 837).

[3-Nitro-benzoesäure]-asymm.-m-xylidid $C_{15}H_{14}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus asymm.m-Xylidin und 3-Nitro-benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin (DADSWELL, KENNER, *Soc.* **1927**, 1107). — Nadeln. F: 162—163°. — Gibt bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,42) bei 5—30° 5-Nitro-4-[3-nitro-benzamino]-m-xylol, mit Salpeterschwefelsäure bei 0° 6-Nitro-4-[3-nitro-benzamino]-m-xylol.

Benzoylderivat des Butyl-asymm.-m-xylidins $C_{19}H_{23}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. Schuppen (aus Petroläther). F: 193° (REILLY, O'NEILL, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 227 T; *C.* **1927** II, 918).

β-[(2.4-Dimethyl-phenyl)-benzoyl-amino]-butyraldehyd $C_{19}H_{21}O_2N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CHO$. Die H 1119 unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist das N-Benzoylderivat des höherschmelzenden 4-Oxy-2.6.8-trimethyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolins (E I **21**, 211) (EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* **101** [1912], 1379, 1384; vgl. JONES, WHITE, *Soc.* **97** [1910], 642).

N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-benzimidchlorid $C_{15}H_{14}NCl = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:CCl \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Benzamino-m-xylol und Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (GIBSON, JOHNSON, *Soc.* **1929**, 2747). — Hellgelb. F: 42°. Kp_6: 175°.

Monothiooxalsäure-amid-asymm.-m-xylidid, N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-thiooxamid $C_{10}H_{12}ON_2S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CS \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Thiooxalsäure-asymm.-m-xylidid-nitril mit Natronlauge (REISSERT, BRÜGGEMANN, *B.* **57**, 986). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 147°.

Thiooxalsäure-asymm.-m-xylidid-nitril, N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-thiooxamidsäure-nitril $C_{10}H_{10}N_2S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CS \cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von 2.4-Dimethyl-phenylsenföl mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol auf 30—35° (REISSERT, BRÜGGEMANN, *B.* **57**, 986; KALLE & Co., D.R.P. 410471; *C.* **1925** I, 2187; *Frdl.* **15**, 230). — Gelbe Nadeln (aus Benzin). F: 98°.

Dithiooxalsäure-amid-asymm.-m-xylidid, N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-dithiooxamid $C_{10}H_{12}N_2S_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CS \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Beim Eintragen von Thiooxalsäure-asymm.-m-xylidid-nitril in gelbe Schwefelammonium-Lösung (REISSERT, BRÜGGEMANN, *B.* **57**, 986). — Hellrote Nadeln (aus Benzin oder verd. Alkohol). F: 136°.

N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-N-benzoyl-thiooxamidsäure-nitril $C_{17}H_{14}ON_2S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CS \cdot CN$. *B.* Aus Thiooxalsäure-asymm.-m-xylidid-nitril und Benzoylchlorid in Sodalösung (REISSERT, BRÜGGEMANN, *B.* **57**, 987). — Hellrote Nadeln (aus Alkohol). F: 104°.

N.N'-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-harnstoff $C_{17}H_{20}ON_2 = [(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH]_2CO$ (H 1120; E I 485). *B.* Beim Erhitzen von Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester mit 2 Mol asymm. m-Xylidin auf 180° (SEN, BASU, *J. indian chem. Soc.* **6**, 315; *C.* **1929** II, 1007).

N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-N'-acetyl-harnstoff $C_{11}H_{14}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 1120). *B.* Beim Erhitzen von asymm. m-Xylidin mit Acetylurethan in Gegenwart von Phosphorpentoxyd in Xylol auf 125—135° (BHATTACHARYYA, BOSE, RÂY, *J. indian chem. Soc.* **6**, 282; *C.* **1929** II, 887). — F: 194°.

N.N'-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-guanidin $C_{17}H_{21}N_3 = [(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH]_2C:NH$ bzw. $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C(NH_2):N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ (H 1121). *B.* Aus asymm. m-Xylidin und Bromcyan in Wasser bei 80—85° (NAUNTON, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 378 T; *C.* **1927** I, 368). — F: 161—162°. — Verhalten als Vulkanisationsbeschleuniger: N.

2.4-Dimethyl-phenylthioharnstoff $C_9H_{12}N_2S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ (H 1121). *B.* Beim Kochen von 2.4-Dimethyl-phenylsenföl mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1705; D., HUNTER, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 84 T; *C.* **1926** I, 3139). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 182° (D., H.), 181,5° (korr.) (D., G.). — Gibt mit Brom in Chloroform das Hydrodibromid des 2-Amino-4.6-dimethyl-benzthiazols (Syst. Nr. 4278) (H., PRIDE, *Soc.* **1929**, 944; vgl. H., *Soc.* **1930**, 127 Anm.).

N-Methyl-N'-[2.4-dimethyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{10}H_{14}N_2S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-phenylsenföl und Methylamin in Alkohol (HUNTER, PRIDE, *Soc.* **1929**, 945). — Tafeln. F: 152°.

N-Phenyl-N'-[2.4-dimethyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 1121). F: 133,5° (OTTERBACHER, WHITMORE, *Am. Soc.* **51**, 1910), 135° (BAMBERGER, *A.* **441**, 310).

---

[1]) Umgerechnet für k_W bei 55°: $7,3 \times 10^{-14}$.

N-o-Tolyl-N'-[2.4-dimethyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{16}H_{18}N_2S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus asymm. m-Xylidin und o-Tolylsenföl in Alkohol (OTTERBACHER, WHITMORE, *Am. Soc.* 51, 1910). — Krystalle (aus Alkohol). F: 143,5°.

N.N'-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = [(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH]_2CS$ (H 1121; E I 485). *B.* Beim Schütteln von asymm. m-Xylidin mit je 1 Mol Schwefelkohlenstoff und 25%iger Natronlauge im geschlossenen Gefäß (Silesia, Verein chem. Fabr., D.R.P. 485308; *Frdl.* 16, 448). Beim Kochen von 2 Mol asymm. m-Xylidin mit 1 Mol Thiophosgen in Wasser (DYSON, GEORGE, *Soc.* 125, 1705). Aus asymm. m-Xylidin und 2.4-Dimethyl-phenylsenföl in siedendem Alkohol (D., HUNTER, *J. Soc. chem. Ind.* 45, 84 T; *C.* 1926 I, 3139). — Verharzung beim Erhitzen auf 185°: HERZOG, *Öst. Chemiker-Ztg.* 24, 78; *C.* 1921 IV, 360. — Verhalten als Vulkanisationsbeschleuniger: NAUNTON, *J. Soc. chem. Ind.* 45, 380 T; *C.* 1927 I, 368.

N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-N'-acetyl-thioharnstoff $C_{11}H_{14}ON_2S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-N-acetyl-thioharnstoff (s. u.) in der Wärme, besonders in Gegenwart von Acetanhydrid (HUNTER, PRIDE, *Soc.* 1929, 944). — Prismen (aus Alkohol). F: 181—182°.

4-[2.4-Dimethyl-phenyl]-thiosemicarbazid $C_9H_{13}N_3S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-phenylsenföl und Hydrazinhydrat in Alkohol unter Kühlung (GUHA, RÂY, *Am. Soc.* 47, 387). — F: 184°.

2-Nitro-benzaldehyd-[4-(2.4-dimethyl-phenyl)-thiosemicarbazon] $C_{16}H_{16}O_2N_4S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Gibt bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in verd. Alkohol Bis-[4-(2.4-dimethyl-phenyl)-5-(2-nitro-phenyl)-1.2.4-triazolyl-(3)]-disulfid (DE, ROY-CHOUDHURY, *J. indian chem. Soc.* 5, 276; *C.* 1928 II, 1441).

3-Nitro-benzaldehyd-[4-(2.4-dimethyl-phenyl)-thiosemicarbazon] $C_{16}H_{16}O_2N_4S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. F: 232° (DE, ROY-CHOUDHURY, *J. indian chem. Soc.* 5, 275; *C.* 1928 II, 1441).

1-[2.4-Dimethyl-phenyl]-2-thio-hydrazodicarbonamid, 1-[2.4-Dimethyl-phenyl]-4-amino-formyl-thiosemicarbazid $C_{10}H_{14}ON_4S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von Semicarbazidhydrochlorid mit 2.4-Dimethyl-phenylsenföl bei Gegenwart von Soda in wäßr. Alkohol (GUHA, CHAKRABORTY, *J. indian chem. Soc.* 6, 107; *C.* 1929 I, 2781; G., Priv.-Mitt.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 200° (Zers.).

N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-N-acetyl-thioharnstoff $C_{11}H_{14}ON_2S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-phenylthioharnstoff und Acetanhydrid bei 75° (HUNTER, PRIDE, *Soc.* 1929, 944). — Nadeln. F: 121—122°. — Lagert sich in der Wärme, besonders in Gegenwart von Acetanhydrid in N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-N'-acetyl-thioharnstoff (s. o.) um.

2.4-Dimethyl-phenylisothiocyanat, 2.4-Dimethyl-phenylsenföl $C_9H_9NS = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:CS$ (H 1122; E I 485). *B.* Bei der Umsetzung äquimolekularer Mengen asymm. m-Xylidin und Thiophosgen in Wasser (DYSON, GEORGE, *Soc.* 125, 1705) oder in Wasser + Chloroform (D., HUNTER, *J. Soc. chem. Ind.* 45, 84 T; *C.* 1926 I, 3139). Durch Kochen von N.N'-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-thioharnstoff mit Acetanhydrid (HUNTER, PRIDE, *Soc.* 1929, 943). — Anisartig riechende Nadeln. F: 28—29° (korr.) (D., G.). Kp_{760}: 262—263° (korr.) (H., P.).

Diglykolsäure-mono-asymm.-m-xylidid $C_{12}H_{15}O_4N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Diglykolsäureanhydrid und asymm. m-Xylidin in Chloroform (ANSCHÜTZ, JAEGER, *B.* 55, 673). — Nadeln (aus Wasser). F: 116—117°.

3-Oxy-naphthoesäure-(2)-asymm.-m-xylidid $C_{19}H_{17}O_2N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. Anwendung für Azofarbstoffe: I. G. Farbenind., D.R.P. 436365; *Frdl.* 15, 544.

In saurer Lösung linksdrehendes N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-asparagin $C_{12}H_{16}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. Zur Konfiguration vgl. LUTZ, *B.* 62, 1880; vgl. a. L., JIRGENSONS, *B.* 63 [1930], 457. — *B.* Beim Aufbewahren von l(—)-α-Brom-bernsteinsäure-α'-amid und asymm. m-Xylidin in wäßr. Methanol (LUTZ, *B.* 62, 1883). — Krystalle (aus Wasser). F: 145—146° (unter Rotfärbung) (L.). $[\alpha]_D^{20}$: —67,8° (0,5 n-Salzsäure; c = 1); in alkal. Lösung rechtsdrehend (L., *B.* 62, 1881, 1883).

Oximinoessigsäure-asymm.-m-xylidid $C_{10}H_{12}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:N \cdot OH$ (E I 485). Zur Darstellung nach SANDMEYER (*Helv.* 2 [1919], 239) vgl. MAYER, SCHÄFER, ROSENBACH, *Ar.* 1929, 578. — F: 159°.

Acetessigsäure-asymm.-m-xylidid $C_{12}H_{15}O_2N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ (E I 485). *B.* Beim Erhitzen von Acetessigester mit asymm. m-Xylidin und wenig Pyridin in Xylol auf ca. 135° (FIERZ-DAVID, ZIEGLER, *Helv.* 11, 779). — Krystalle. F: 89°.

Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-asymm.-m-xylidid $C_{15}H_{19}O_2N$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester und asymm. m-Xylidin auf 170—180° (SEN, BASU, *J. indian chem. Soc.* **6**, 315; *C.* **1929** II, 1007). — Krystalle (aus Methanol). F: 125—126°.

2-Nitro-phenylbrenztraubensäure-äthylester-[2.4-dimethyl-anil] $C_{19}H_{20}O_4N_2$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Nitro-phenylbrenztraubensäure-äthylester mit asymm. m-Xylidin (WISLICENUS, THOMA, *A.* **436**, 49). — Rote Krystalle. F: 106,5—107°.

Acetophenon-carbonsäure-(2)-asymm.-m-xylidid $C_{17}H_{17}O_2N$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. Vgl. 2-[2.4-Dimethyl-phenyl]-3-oxy-3-methyl-phthalimidin, E I **21**, 457.

Propiophenon-carbonsäure-(2)-asymm.-m-xylidid $C_{18}H_{19}O_2N$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_2H_5$. Vgl. 2-[2.4-Dimethyl-phenyl]-3-oxy-3-äthyl-phthalimidin, E I **21**, 458.

Anthrachinon-carbonsäure-(1)-asymm.-m-xylidid $C_{23}H_{17}O_3N$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* In sehr geringer Menge beim Erhitzen von 1-[2.4-Dimethyl-benzoyl]-anthrachinon-oxim-(9) (E II **7**, 844) mit konz. Salzsäure und etwas Alkohol im Rohr auf 150° (SCHOLL, *B.* **60**, 1246; vgl. SCH., MÜLLER, *B.* **64** [1931], 639, 647). Aus Anthrachinon-carbonsäure-(1)-chlorid und asymm. m-Xylidin in siedendem Benzol (SCH.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 297° (SCH.).

Methyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-nitrosamin $C_9H_{12}ON_2$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot N(NO)\cdot CH_3$ (H 1124). *B.* Beim Kochen von Dimethyl-asymm.-m-xylidin mit Tetranitromethan und Pyridin in Alkohol (SCHMIDT, FISCHER, *B.* **53**, 1544). — $Kp_{1,3}$: 101°.

Butyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-nitrosamin $C_{12}H_{18}ON_2$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot N(NO)\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Aus Butyl-asymm.-m-xylidin, Natriumnitrit und Salzsäure (REILLY, O'NEILL, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 227 T; *C.* **1927** II, 918). — Gelbliches Öl. Flüchtig mit Wasserdampf. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

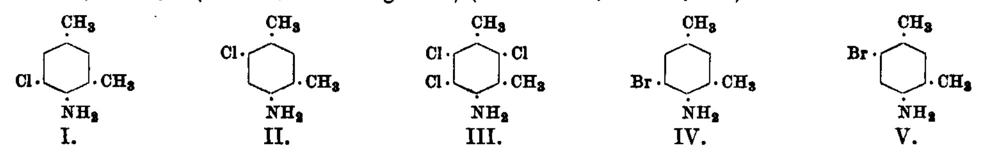
2.4-Dimethyl-diphenylnitrosamin, N-Nitroso-2.4-dimethyl-diphenylamin $C_{14}H_{14}ON_2$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot N(NO)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Nitrosierung von 2.4-Dimethyl-diphenylamin (H 1115) (VESELÝ, HAAS, *Chim. et Ind.* **1928** Sondernummer, S. 513; *Chem. Listy* **21**, 351; *C.* **1927** II, 2276). — Gelbliche Blättchen (aus Petroläther). F: 49—50°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Petroläther und heißem Alkohol.

4-Benzoylnitrosamino-m-xylol, N-Nitroso-N-benzoyl-asymm.-m-xylidin $C_{15}H_{14}O_2N_2$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot N(NO)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Einleiten von Stickoxyden in eine Lösung von Benzoesäure-asymm.-m-xylidid in Eisessig unterhalb 18° (v. AUWERS, SCHWEGLER, *B.* **53**, 1227). — Krystalle. F: ca. 71—74°. — Zersetzt sich beim Aufbewahren und beim Umkrystallisieren; in Benzol-Lösung bildet sich 5-Methyl-indazol.

Substitutionsprodukte des 4-Amino-m-xylols.

5-Chlor-4-amino-m-xylol, 6-Chlor-2.4-dimethyl-anilin $C_8H_{10}NCl$, Formel I (H 1125; E I 486). *B.* Durch Reduktion von 5-Chlor-4-nitro-m-xylol mit Eisenpulver und 2n-Essigsäure auf dem Wasserbad (BAMBERGER, *A.* **443**, 208). Neben 6-Chlor-4-amino-m-xylol beim Behandeln von 4-Azido-m-xylol mit bei 0° gesättigter Salzsäure (B., *A.* **443**, 206). Zur Bildung bei der Einw. von konz. Salzsäure auf N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-hydroxylamin (E I 486) vgl. *B.*, *A.* **424**, 277, 303; **441**, 308. — F: 40—41°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von verd. Salpetersäure hell citronengelb.

5-Chlor-4-acetamino-m-xylol $C_{10}H_{12}ONCl$ = $(CH_3)_2C_6H_2Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (E I 486). Nadeln. F: 205,5—206,5° (Bad auf 190° vorgeheizt) (BAMBERGER, *A.* **443**, 206).



N-Phenyl-N'-[6-chlor-2.4-dimethyl-phenyl]-harnstoff $C_{15}H_{15}ON_2Cl$ = $(CH_3)_2C_6H_2Cl\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 5-Chlor-4-amino-m-xylol und Phenylisocyanat in Äther (BAMBERGER, *A.* **443**, 206). — Nadeln. F: 248°. Scheidet sich aus Toluol gallertartig ab.

6-Chlor-4-amino-m-xylol, 5-Chlor-2.4-dimethyl-anilin $C_8H_{10}NCl$, Formel II (E I 486). *B.* Neben 5-Chlor-4-amino-m-xylol beim Behandeln von 4-Azido-m-xylol mit bei 0° gesättigter Salzsäure (BAMBERGER, *A.* **443**, 205). Zur Bildung durch Einw. von konz. Salzsäure auf

N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-hydroxylamin (E I 486) vgl. B., *A.* **424**, 277, 303; **441**, 308. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch 1%ige Natriumnitrit-Lösung violettrot, durch verd. Salpetersäure hellgelb gefärbt (B., *A.* **448**, 206).

2.5.6-Trichlor-4-amino-m-xylol $C_8H_8NCl_3$, Formel III auf S. 611. *B.* Durch Verseifen des Acetylderivats mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (Bureš, Borgmann, *Č. čsl. Lékárn.* **7**, 275; *C.* **1928** I, 1171). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 204°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — $C_8H_8NCl_3 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 217°. — $C_8H_8NCl_3 + H_2SO_4$. Rosa Nadeln (aus Alkohol).

2.5.6-Trichlor-4-acetamino-m-xylol $C_{10}H_{10}ONCl_3 = (CH_3)_2C_6Cl_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 1125). *B.* Beim Einleiten von Chlor in die Lösung von 4-Acetamino-m-xylol in Eisessig (Bureš, Borgmann, *Č. čsl. Lékárn.* **7**, 275; *C.* **1928** I, 1171). — Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 208,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

2.5.6-Trichlor-4-benzamino-m-xylol $C_{15}H_{12}ONCl_3 = (CH_3)_2C_6Cl_3\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 174—175° (Bureš, Borgmann, *Č. čsl. Lékárn.* **7**, 275; *C.* **1928** I, 1171).

5-Brom-4-amino-m-xylol, 6-Brom-2.4-dimethyl-anilin $C_8H_{10}NBr$, Formel IV auf S. 611 (H 1125). *B.* Zur Bildung durch Bromieren von asymm. m-Xylidin vgl. Wheeler, Thomas, *Am. Soc.* **50**, 2286. Als Hauptprodukt bei der Einw. von bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 4-Azido-m-xylol bei 0° (Bamberger, *A.* **448**, 209) oder auf N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-hydroxylamin bei —10° (Ba., *A.* **424**, 278, 304; 441, 309). — F: 44—44,5° (Ba.), 46° (Wh., Th.), 49—50° (Bureš, Mandel-Borgmannová, *C.* **1928** I, 1170; *Chem. Abstr.* **22** [1928], 4503). — $C_8H_{10}NBr + HCl$. Nadeln. Sublimierbar (Wh., Th.). Löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln (Bu., M.-B.). — $C_8H_{10}NBr + H_2SO_4$. Nadeln. F: 183° (Bu., M.-B.). Leicht löslich in Alkohol und Wasser. — Pikrat $C_8H_{10}NBr + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Chloroform). F: 122° (Bu., M.-B.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

5-Brom-4-benzamino-m-xylol $C_{15}H_{14}ONBr = (CH_3)_2C_6H_2Br\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus verd. Alkohol), Blättchen (aus Alkohol). F: 186° (Wheeler, Thomas, *Am. Soc.* **50**, 2286), 183° (Bureš, Mandel-Borgmannová, *C.* **1928** I, 1170; *Chem. Abstr.* **22** [1928], 4503).

6-Brom-4-amino-m-xylol, 5-Brom-2.4-dimethyl-anilin $C_8H_{10}NBr$, Formel V auf S. 611 (H 1126; E I 487). *B.* Über Bildung durch Einw. von Brom auf Acet-asymm.-m-xylidid vgl. Dadswell, Kenner, *Soc.* **1927**, 1107. In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Einw. von bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-hydroxylamin bei —10° (Bamberger, *A.* **424**, 278, 304; 441, 310).

6-Brom-4-acetamino-m-xylol $C_{10}H_{12}ONBr = (CH_3)_2C_6H_2Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 1126). Über Bildung durch Einw. von Brom auf Acet-asymm.-m-xylidid vgl. a. Dadswell, Kenner, *Soc.* **1927**, 1107).

2-Nitro-4-amino-m-xylol, 3-Nitro-2.4-dimethyl-anilin $C_8H_{10}O_2N_2$, Formel VI (H 1127). Zur Bildung bei der Nitrierung von asymm. m-Xylidin mit Salpeterschwefelsäure vgl. Pearman, *Soc.* **119**, 717.

5-Nitro-4-amino-m-xylol, 6-Nitro-2.4-dimethyl-anilin $C_8H_{10}O_2N_2$, Formel VII (H 1128; E I 487). *B.* Als Hauptprodukt beim Erhitzen von 4.5-Dinitro-m-xylol mit wäßrig-methylalkoholischem Ammoniak auf 160° (Ibbotson, Kenner, *Soc.* **123**, 1268). Bildung des Acetylderivats s. im folgenden Artikel. — F: 76° (Brückner, *Z. ang. Ch.* **41**, 956).

VI. (CH_3; NO_2; CH_3; NH_2) VII. (CH_3; O_2N; CH_3; NH_2) VIII. (CH_3; O_2N; CH_3; NH_2) IX. (CH_3; O_2N; NO_2; CH_3; NH_2)

5-Nitro-4-acetamino-m-xylol $C_{10}H_{12}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 1128). *B.* Durch Eintragen von Acet-asymm.-m-xylidid in rote rauchende Salpetersäure (D: 1,55—1,57) bei 0—5° (Haller, Adams, Wherry, *Am. Soc.* **42**, 1841; vgl. a. Jacobson, *A.* **427**, 207; Brückner, *Z. ang. Ch.* **41**, 956).

5-Nitro-4-[3-nitro-benzamino]-m-xylol $C_{15}H_{13}O_5N_3 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) auf [3-Nitro-benzoesäure]-asymm.-m-xylidid bei 5—30° (Dadswell, Kenner, *Soc.* **1927**, 1108). — Krystalle (aus Eisessig). F: 210—211°.

6-Nitro-4-amino-m-xylol, 5-Nitro-2.4-dimethyl-anilin $C_8H_{10}O_2N_2$, Formel VIII (H 1129; E I 487). Zur Bildung aus asymm. m-Xylidin und Salpeterschwefelsäure vgl. Pearman, *Soc.* **119**, 717; vgl. a. Reilly, O'Neill, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 227 T; *C.* **1927** II, 918.

6-Nitro-4-butylamino-m-xylol $C_{12}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Aus Butyl-asymm.-m-xylidin und Salpeterschwefelsäure unter Kühlung (Reilly, O'Neill, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 227 T; *C.* **1927** II, 918). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 67°. — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 4-Amino-6-butylamino-m-xylol.

6-Nitro-4-[3-nitro-benzamino]-m-xylol $C_{15}H_{13}O_5N_3 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Einw. von Salpeterschwefelsäure auf [3-Nitro-benzoesäure]-asymm.-m-xylidid bei 0° (DADSWELL, KENNER, *Soc.* **1927**, 1108). Aus 6-Nitro-4-amino-m-xylol und 3-Nitro-benzoylchlorid (D., K.). — Nadeln (aus Eisessig). F: 224—225°.

2.6-Dinitro-4-amino-m-xylol, 3.5-Dinitro-2.4-dimethyl-anilin $C_8H_9O_4N_3$, Formel IX (H 1130). Zur Bildung aus 2.4.6-Trinitro-m-xylol und alkoh. Schwefelammomium-Lösung vgl. IBBOTSON, KENNER, *Soc.* **123**, 1267. — Gelbe Prismen (aus verd. Essigsäure). F: 193°.

2.6-Dinitro-4-acetamino-m-xylol $C_{10}H_{11}O_5N_3 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Rhomben. F: 176° (IBBOTSON, KENNER, *Soc.* **123**, 1267).

2.6-Dinitro-4-benzamino-m-xylol $C_{15}H_{13}O_5N_3 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Prismen. F: 218° (IBBOTSON, KENNER, *Soc.* **123**, 1267).

10. ***5-Amino-1.3-dimethyl-benzol, 5-Amino-m-xylol, 3.5-Dimethyl-anilin, symm. m-Xylidin, 1.3.5-Xylidin*** $C_8H_{11}N$, Formel X (H 1131; E I 487). *B.* Durch Reduktion von 5-Nitro-m-xylol mit Zinn(II)-chlorid und konz. Salzsäure auf dem Dampfbad (HALLER, ADAMS, WHERRY, *Am. Soc.* **42**, 1842). Beim Behandeln von 3.5-Dimethyl-benzoesäure-amid mit alkal. Natriumhypobromit-Lösung (H., A., WH., *Am. Soc.* **42**, 1841). — $D_4^{12,1}$: 0,9791 (v. AUWERS, *A.* **422**, 186). $n_\alpha^{12,1}$: 1,5562; $n_D^{12,1}$: 1,5618; $n_\beta^{12,1}$: 1,5776; $n_\gamma^{12,1}$: 1,5914 (v. AU.). — Liefert beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte 4-Nitro-5-amino-m-xylol (NOELTING, FOREL, *B.* **18** [1885], 2679) und geringere Mengen 2-Nitro-5-amino-m-xylol (IBBOTSON, KENNER, *Soc.* **123**, 1266; BAMBERGER, *A.* **443**, 207).

5-Dimethylamino-m-xylol, Dimethyl-symm.-m-xylidin $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N(CH_3)_2$ (H 1131). *B.* Bei der Einw. von Dimethylamin auf 2.4.6-Trimethyl-pyryliumperchlorat in Äther (DIELS, ALDER, *B.* **60**, 722). — Kp: 222—224°. — Pikrat. F: 196° (Zers.).

Trimethyl-[3.5-dimethyl-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{19}ON = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ (vgl. H 1131). — Jodid $C_{11}H_{18}N\cdot I$. Sublimiert bei ca. 270° (DIELS, ALDER, *B.* **60**, 722).

5-Acetamino-m-xylol, Essigsäure-symm.-m-xylidid, Acet-symm.-m-xylidid $C_{10}H_{13}ON = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 1131). *B.* Aus symm. m-Xylidin und Acetanhydrid auf dem Dampfbad (HALLER, ADAMS, WHERRY, *Am. Soc.* **42**, 1841). — Krystalle (aus Alkohol). Monoklin (?). F: 139,6—140,2°.

2-Nitroso-5-dimethylamino-m-xylol $C_{10}H_{14}ON_2$, Formel XI (H 1132). Grüne Nadeln. F: 87—88° (vgl. den abweichenden Schmelzpunkt im Hauptwerk) (DIELS, ALDER, *B.* **60**, 722).

X. [Benzolring: CH_3; $H_2N\cdot$; $\cdot CH_3$] XI. [Benzolring: CH_3; $\cdot NO$; $(CH_3)_2N\cdot$; $\cdot CH_3$] XII. [Benzolring: CH_3; $\cdot NO_2$; $H_2N\cdot$; $\cdot CH_3$] XIII. [Benzolring: CH_3; $H_2N\cdot$; $\cdot CH_3$; NO_2]

2-Nitro-5-amino-m-xylol, 4-Nitro-3.5-dimethyl-anilin $C_8H_{10}O_2N_2$, Formel XII. *B.* Neben 4-Nitro-5-amino-m-xylol beim Behandeln von symm. m-Xylidin mit Salpeterschwefelsäure bei 0° (IBBOTSON, KENNER, *Soc.* **123**, 1264, 1266; BAMBERGER, *A.* **443**, 207). — Orangefarbene Prismen (aus Benzol + Petroläther), goldgelbe Blättchen (aus Ligroin). F: 133° (B.), 132° (I., K.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Ligroin, ziemlich leicht in siedendem Wasser (B.). Ziemlich flüchtig mit Wasserdampf (B.). — Liefert beim Kochen mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure in Eisessig 2.5-Diamino-m-xylol (I., K.).

2-Nitro-5-acetamino-m-xylol $C_{10}H_{12}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 163° (IBBOTSON, KENNER, *Soc.* **123**, 1267).

4-Nitro-5-amino-m-xylol, 2-Nitro-3.5-dimethyl-anilin $C_8H_{10}O_2N_2$, Formel XIII (H 1132). Zur Bildung aus symm. m-Xylidin und Salpeterschwefelsäure vgl. IBBOTSON, KENNER, *Soc.* **123**, 1266; BAMBERGER, *A.* **443**, 207. — F: 56° (I., K.); schmilzt bei 50—53° zu einer trüben, bei 120—125° unter Aufschäumen klar werdenden Flüssigkeit (B.).

4-Nitro-5-acetamino-m-xylol $C_{10}H_{12}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. F: 114° (IBBOTSON, KENNER, *Soc.* **123**, 1266).

11. ***1¹-Amino-1.3-dimethyl-benzol, ω-Amino-m-xylol, 3-Methyl-benzylamin*** $C_8H_{11}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH_2$ (H 1134). *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von m-Toluylsäureamid an Bleikathoden in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure bei 35—40° (KINDLER, *Ar.* **1927**, 401). Neben geringeren Mengen Bis-[3-methyl-benzyl]-amin bei der Hydrierung von m-Tolunitril in Gegenwart von Nickel in Tetralin oder Dekalin bei 110—130° und 20 Atm. Druck (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* **56**, 1990, 1999); vgl. a. Bildung des Acetylderivats

(s. u.). Wird bei der Reduktion von m-Tolunitril mit Natrium und Alkohol (H 1134) in ca. 30%iger Ausbeute erhalten (SHOESMITH, SLATER, *Soc.* **125**, 2280). Durch elektrolytische Reduktion von m-Toluiminoäthyläther-hydrochlorid an Blei- oder Quecksilber-Kathoden in 10%iger Schwefelsäure bei 5—10° (Chem. Werke Grenzach, D.R.P. 360529; *C.* **1923** II, 478; *Frdl.* **14**, 345). — Kp: 203,5° (korr.) (K.), 198—200° (SH., SL.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b in Wasser bei 25°: $2,40 \times 10^{-5}$ (potentiometrisch bestimmt) (CAROTHERS, BICKFORD, HURWITZ, *Am. Soc.* **49**, 2908). — Hydrochlorid (H 1134). F: 214,5° (korr.) (K.).

Bis-[3-methyl-benzyl]-amin, 3.3'-Dimethyl-dibenzylamin $C_{16}H_{19}N = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2NH$ (H 1134). *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Kp_{14}: 189—191° (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* **56**, 1999).

Acetyl-[3-methyl-benzylamin], Acetyl-m-tolubenzylamin $C_{10}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 1134). *B.* Durch Hydrierung eines Gemisches aus m-Tolunitril und Acetanhydrid in Gegenwart von Platinoxyd (CAROTHERS, BICKFORD, HURWITZ, *Am. Soc.* **49**, 2912; vgl. C., JONES, *Am. Soc.* **47**, 3056).

Benzoyl-bis-[3-methyl-benzyl]-amin $C_{23}H_{23}ON = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot CO \cdot C_6H_5$. F: 100° (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* **56**, 1999).

N-[3-Methyl-benzyl]-m-tolamidin $C_{16}H_{18}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei der Reduktion von N-[Thio-m-toluyl]-m-tolamidin (E II **9**, 327) mit Zink und alkoh. Salzsäure (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **7**, 283; *C.* **1928** I, 1764). — Hydrochlorid $C_{16}H_{18}N_2 + HCl$. Krystalle. F: 199°.

ω'-Chlor-ω-amino-m-xylol, 3-Chlormethyl-benzylamin $C_8H_{10}NCl = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende alkoholische Lösung von 3-Äthoxymethyl-benzylamin (v. BRAUN, REICH, *A.* **445**, 239). — Unbeständig. — Hydrochlorid $C_8H_{10}NCl + HCl$. F: 169°. Schwer löslich in Alkohol. — Chloroplatinat. F: 219°. — Pikrat $C_8H_{10}NCl + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle. F: 173°.

12. ***2-Amino-1.4-dimethyl-benzol, 2-Amino-p-xylol, 2.5-Dimethyl-anilin, p-Xylidin, 1.4.2-Xylidin*** $C_8H_{11}N$, s. nebenstehende Formel (H 1135; E I 488). *B.* Beim Verrühren von p-Xylol mit Stickstoffwasserstoffsäure und konz. Schwefelsäure bei 60° (KNOLL & Co., SCHMIDT, D.R.P. 427858; *C.* **1926** I, 3627; *Frdl.* **15**, 222). Bei längerem Erhitzen von p-Xylol mit Stickstoffwasserstoffsäure im Rohr auf 200° oder mit Ammoniumazid im Rohr auf 250—270° (BERTHO, *B.* **59**, 592, 594). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von p-Xylol mit Carbazid im Autoklaven auf 150° (CURTIUS, BERTHO, *B.* **59**, 577). Bei der Reduktion von 2-Nitro-1-methyl-4-chlormethyl-benzol (E II **5**, 302) mit Zinn und Salzsäure (STEPHEN, SHORT, GLADDING, *Soc.* **117**, 525). — Zur Isolierung aus Handelsxylidin versetzt man mit Eisessig, filtriert das Acetat des asymm. m-Xylidins ab, behandelt das Filtrat mit verd. Schwefelsäure, macht aus dem ausgeschiedenen Sulfat die Base frei und fällt durch Zusatz von konz. Salzsäure das Hydrochlorid (Modifikation des Verfahrens von LIMPACH, H 1135) (MORGAN, HICKINBOTTOM, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 222 T; *C.* **1926** II, 2292). Isolierung als Formylderivat: BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* **41**, 955. — Kp_{12}: 103° (v. BRAUN, GMELIN, PETZOLD, *B.* **57**, 389). Verteilung zwischen Wasser und Xylol bei 25°: SMITH, *J. phys. Chem.* **25**, 227.

CH_3 / $\cdot NH_2$ / CH_3

p-Xylidin gibt bei der Hydrierung an kolloidem Platin in Eisessig + konz. Salzsäure bei 50° und 3 Atm. Druck 2^c-Amino-$1^c.4^t$-dimethyl-cyclohexan (S. 22), 2^t-Amino-$1^c.4^t$-dimethyl-cyclohexan und sehr geringe Mengen 2^c-Amino-$1^c.4^c$-dimethyl-cyclohexan (SKITA, *B.* **55**, 141; **56**, 2240; vgl. v. AUWERS, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* **62**, 121; *C.* **1927** II, 1563). Geschwindigkeit der Bromierung in wäßr. Lösung: FRANCIS, *Am. Soc.* **47**, 2594; **48**, 1635. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoh. Lösung von p-Xylidin und Formaldehyd entsteht eine Verbindung, in der wahrscheinlich N-[2.5-Dimethyl-phenyl]-formothialdin $H_2C{<}{S\cdot CH_2 \atop S\cdot CH_2}{>}N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ (Syst. Nr. 4397) vorliegt; bei der analogen Reaktion mit Formaldehyd und Selenwasserstoff erhält man eine Verbindung $C_{19}H_{24}N_2Se$ (Krystalle; F: 100°) (LEVI, *R. A. L.* [6] **9**, 794, 796). p-Xylidin gibt mit 1 Mol Azodicarbonsäure-diäthylester in der Kälte 5-[α.β-Dicarbäthoxy-hydrazino]-2-amino-p-xylol, mit 2 Mol Azodicarbonsäure-diäthylester in siedendem Äther eine Verbindung $C_{20}H_{31}O_8N_5$ (S. 615) (DIELS, *A.* **429**, 6, 32, 36). — Mikrochemischer Nachweis: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 108—113.

Eisencyanide: $4\,C_8H_{11}N + H_4[Fe(CN)_6]$. Gleicht dem folgenden Salz (CUMMING, *Soc.* **123**, 2461). — $2\,C_8H_{11}N + H_4[Fe(CN)_6] + 2\,H_2O$. Citronengelbe Rhomboeder. Unlöslich in absol. Alkohol, löslich in heißem Wasser unter allmählicher Zersetzung (C., *Soc.* **121**, 1294). — $3\,C_8H_{11}N + H_3Fe(CN)_6 + 3\,C_2H_5 \cdot OH$. Grüne Tafeln (aus Alkohol). Löslich in Wasser und Alkohol (C., *Soc.* **125**, 2542). — Chloroplatinat $2\,C_8H_{11}N + H_2PtCl_6$. Orangegelbe Blättchen

oder Nadeln. F: 195—198° (Zers.) (CURTIUS, BERTHO, *B.* 59, 581). — Pikrat $C_8H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 171° (Zers.) (C., B., *B.* 59, 580). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, ziemlich leicht in Äther.

Verbindung $C_{20}H_{31}O_8N_5$. *B.* Aus p-Xylidin und 2 Mol Azodicarbonsäure-diäthylester in siedendem Äther (DIELS, *A.* 429, 36). — Krystalle (aus Alkohol). F: 168° (Zers.). — Wird durch Säuren und Alkalien leicht zersetzt. Beim Erhitzen mit Acetanhydrid entsteht 5-[α.β-Dicarbäthoxy-hydrazino]-2-acetamino-p-xylol.

N-[β-Oxy-äthyl]-p-xylidin, β-p-Xylidino-äthylalkohol $C_{10}H_{15}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von p-Xylidin und Äthylenchlorhydrin auf 135° (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* 47, 1981). — Krystalle (aus Benzin). F: 57°. Kp_{40}: 206°.

Methylen-di-p-xylidin, Di-p-xylidino-methan $C_{17}H_{22}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ (H 1137). Lagert sich beim Erwärmen mit p-Xylidin und dessen Hydrochlorid auf dem Wasserbad in 4.4'-Diamino-2.5.2'.5'-tetramethyl-diphenylmethan (H 13, 265) um (v. AUWERS, *A.* 356 [1907], 131); beim Erhitzen auf 250—270° entsteht 1.4.5.8-Tetramethyl-acridin (H 20, 480) (SENIER, COMPTON, *Soc.* 91 [1907], 1933).

Benzyliden-p-xylidin, Benzaldehyd-[2.5-dimethyl-anil] $C_{15}H_{15}N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ (H 1137). F: 103° (SKITA, *B.* 56, 2238).

[4-Nitro-benzyliden]-p-xylidin, 4-Nitro-benzaldehyd-[2.5-dimethyl-anil] $C_{15}H_{14}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-benzaldehyd mit p-Xylidin in Alkohol (KING, LOWY, *Am. Soc.* 46, 759). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 100°.

Benzaldoxim-N-[2.5-dimethyl-phenyläther], N-[2.5-Dimethyl-phenyl]-isobenzaldoxim $C_{15}H_{15}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_5$ (H 27, 25). *B.* Aus N-[2.5-Dimethyl-phenyl]-hydroxylamin und Benzaldehyd in Alkohol (BAMBERGER, *B.* 57, 2087). — Nadeln. F: 130°.

[3-Nitro-benzaldoxim]-N-[2.5-dimethyl-phenyläther] $C_{15}H_{14}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BAMBERGER, *B.* 57, 2087). — Hellgelbe Nadeln. F: 113,5°.

[4-Nitro-benzaldoxim]-N-[2.5-dimethyl-phenyläther] $C_{15}H_{14}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (BAMBERGER, *B.* 57, 2087). — Grünstichig goldgelbe Nadeln. F: 121—122°.

Zimtaldoxim-N-[2.5-dimethyl-phenyläther] $C_{17}H_{17}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N(:O):CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (BAMBERGER, *B.* 57, 2087). — Schwefelgelbe Nadeln. F: 153°.

Acetylaceton-mono-[2.5-dimethyl-anil] $C_{13}H_{17}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Acetylaceton und p-Xylidin auf dem Wasserbad (v. BRAUN, GMELIN, PETZOLD, *B.* 57, 389). — F: 41°. Kp_{12}: ca. 170°.

Anisaldoxim-N-[2.5-dimethyl-phenyläther] $C_{16}H_{17}O_2N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Anisaldehyd und N-[2.5-Dimethyl-phenyl]-hydroxylamin in Alkohol (BAMBERGER *B.* 57, 2087). — Nadeln. F: 94°.

2-Formamino-p-xylol, Ameisensäure-p-xylidid, Formyl-p-xylidin $C_9H_{11}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CHO$ (H 1137). F: 111—112° (BRÜCKNER, *Z. ang. Ch.* 41, 955).

2-Acetamino-p-xylol, Essigsäure-p-xylidid, Acet-p-xylidid $C_{10}H_{13}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 1137; E I 489). F: 139° (CURTIUS, BERTHO, *B.* 59, 580), 140,5—141° (BAMBERGER, *B.* 59, 430). — Gibt beim Behandeln mit Chlorkalk-Lösung unter Durchleiten von Kohlendioxyd 5-Chlor-2-acetamino-p-xylol (WHEELER, MORSE, *Am. Soc.* 46, 2572); die Chlorierung in Eisessig ergibt in der Nähe des Erstarrungspunkts 5-Chlor-2-acetamino-p-xylol (WH., M.), bei 18—20° 3.5-Dichlor-2-acetamino-p-xylol (WH., M.; vgl. I. G. Farbenind., D.R.P. 499535; *Frdl.* 17, 976; WAHL, *A. ch.* [11] 5 [1936], 60), bei bis 50° ansteigender Temperatur 3.5.6-Trichlor-2-acetamino-p-xylol (BUREŠ, RUBEŠ, *Č. čsl. Lékárn.* 8, 225, 258; *C.* 1929 I, 507). — Hydrobromid $C_{10}H_{13}ON + HBr$. Blättchen (DADSWELL, KENNER, *Soc.* 1927, 1104).

2-Benzamino-p-xylol, Benzoesäure-p-xylidid $C_{15}H_{15}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 1138). Gibt beim Nitrosieren und Behandeln des unbeständigen Nitrosoderivats mit Benzol 6-Methyl-indazol (v. AUWERS, SCHWEGLER, *B.* 58, 1231).

N.N'-Bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-harnstoff $C_{17}H_{20}ON_2 = [(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH]_2CO$ (H 1138). *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von p-Xylol mit Carbamidsäureazid (CURTIUS, SCHMIDT, *J. pr.* [2] 105, 183, 192). Aus p-Xylidin und Phosgen in Toluol (THOMSON, WILSON, *Soc.* 1933, 1263). — F: 247° (C., SCH.), 285° (im geschlossenen Röhrchen) (TH., W.).

N.N'-Bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-guanidin, N.N'-Di-p-xylyl-guanidin $C_{17}H_{21}N_3 = [(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH]_2C:NH$ bzw. $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C(NH_2):N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Amino-p-xylol und Bromcyan in Wasser bei 80—85° (NAUNTON, *J. Soc. chem. Ind.* 45, 378 T; *C.* 1927 I, 368). Durch Behandeln von N.N'-Bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-thioharnstoff mit alkoh. Ammoniak (N.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165—166°. — Verhalten als Vulkanisationsbeschleuniger: N.

2.5-Dimethyl-phenylthioharnstoff $C_9H_{12}N_2S = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von 2.5-Dimethyl-phenylsenföl mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1705; DY., HUNTER, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 84 T; *C.* **1926** I, 3139; DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 1982). — Prismen (aus Alkohol). F: 134,5—135,5° (korr.) (DY., G.), 141° (DAINS, Mitarb.).

N-Phenyl-N'-[2.5-dimethyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylsenföl und p-Xylidin oder aus 2.5-Dimethyl-phenylsenföl und Anilin in Alkohol (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 1982). — Nadeln (aus Alkohol). F: 133° (D., Mitarb.), 135° (BAMBERGER, *A.* **441**, 310).

N-o-Tolyl-N'-[2.5-dimethyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{16}H_{18}N_2S = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus o-Tolylsenföl und p-Xylidin in Alkohol (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 1982). — Krystalle (aus Alkohol). F: 139°.

N-p-Tolyl-N'-[2.5-dimethyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{16}H_{18}N_2S = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 1982). — Krystalle (aus Alkohol). F: 140°.

N.N'-Bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = [(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH]_2CS$. *B.* Aus p-Xylidin beim Schütteln mit je 1 Mol Schwefelkohlenstoff und 25%iger Natronlauge im geschlossenen Gefäß (Silesia, Verein chem. Fabr., D.R.P. 485308; *Frdl.* **16**, 448), beim Erwärmen mit Schwefelkohlenstoff und alkoh. Kalilauge (HUNTER, *Soc.* **1926**, 1404), beim Kochen mit 0,5 Mol Thiophosgen in Wasser (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1705) und bei der Umsetzung mit 2.5-Dimethyl-phenylsenföl in siedendem Alkohol (DY., H., *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 84 T; *C.* **1926** I, 3139). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148—148,5° (korr.) (DY., G.), 155° (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 1982). — Verhalten als Vulkanisationsbeschleuniger: NAUNTON, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 380 T; *C.* **1927** I, 368.

[2.5-Dimethyl-phenyl]-dithiocarbamidsäure $C_9H_{11}NS_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CS_2H$. — Ammoniumsalz. *B.* Beim Behandeln von p-Xylidin mit Schwefelkohlenstoff und konz. Ammoniak (HANN, *J. Washington Acad.* **16**, 32; *C.* **1926** I, 2349). Hellgelbe Krystallmasse von charakteristischem, etwas unangenehmem Geruch. Löslich in Wasser und Alkohol. Zerfließt an der Luft zu einem gelben Öl.

N-[β-Oxy-äthyl]-N'-p-tolyl-N-[2.5-dimethyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{18}H_{22}ON_2S = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot OH)\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus β-p-Xylidino-äthylalkohol und p-Tolylsenföl (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 1984). — F: 107°.

2.5-Dimethyl-phenylisothiocyanat, 2.5-Dimethyl-phenylsenföl $C_9H_9NS = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N:CS$. *B.* Bei der Umsetzung äquimolekularer Mengen p-Xylidin und Thiophosgen in Wasser (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1705) oder in Wasser + Chloroform (DY., HUNTER, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 84 T; *C.* **1926** I, 3139). Beim Erwärmen von N.N'-Bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-thioharnstoff mit Acetylchlorid (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 1982). — Stechend riechendes Öl. Kp: 262° bis 263° (korr.) (DY., G.), 249—251° (DAINS, Mitarb.).

Diglykolsäure-mono-p-xylidid $C_{12}H_{15}O_4N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Diglykolsäureanhydrid und p-Xylidin in Chloroform (ANSCHÜTZ, JAEGER, *B.* **55**, 673). — Tafeln (aus Wasser). F: 106°. Leicht löslich in Chloroform.

In saurer Lösung linksdrehendes N-[2.5-Dimethyl-phenyl]-asparagin $C_{12}H_{16}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. Zur Konfiguration vgl. LUTZ, *B.* **62**, 1880; vgl. a. L., JIRGENSONS, *B.* **63** [1930], 457. — *B.* Beim Aufbewahren von l(—)-α-Brom-bernsteinsäure-α'-amid und p-Xylidin, anfangs in wäßr. Methanol, später in Wasser (LUTZ, *B.* **62**, 1883). — Krystalle (aus Wasser). F: ca 138—139° (L.). $[\alpha]_D^{20}$: —43,2° (0,5 n-Salzsäure; c = 1), —48,2° (1,5 n-Salzsäure; c = 1); in alkal. Lösung rechtsdrehend (L., *B.* **62**, 1881, 1884).

Oximinoessigsäure-p-xylidid $C_{10}H_{12}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH:N\cdot OH$ (E I 489). Zur Darstellung nach SANDMEYER (*Helv.* **2** [1919], 239) vgl. MAYER, SCHÄFER, ROSENBACH, *Ar.* **1929**, 578. — F: 149°.

Mono-p-xylidid der 5.5-Tetramethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2) bzw. der 1.1-Tetramethylen-cyclopenten-(2)-on-(4)-dicarbonsäure-(2.3) (E II 10, 602) $C_{19}H_{21}O_4N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot C_9H_{10}O\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Anhydrid der 5.5-Tetramethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2) (Syst. Nr. 2493) und p-Xylidin in warmem Benzol (INGOLD, LANFEAR, THORPE, *Soc.* **123**, 3150). — Nadeln (aus Alkohol). F: 173°.

Benzylsulfonsäure-p-xylidid $C_{15}H_{17}O_2NS = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Als Hauptprodukt bei 8—10-stdg. Erhitzen von Benzylsulfonsäure-azid mit p-Xylol bis fast zum Sieden (CURTIUS, HAAS, *J. pr.* [2] **102**, 100). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 124°. Löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer löslich in heißem Wasser. Leicht löslich in Natronlauge und Sodalösung, unlöslich in verd. Säuren. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 110° p-Xylidin, Toluol, Schwefeldioxyd und etwas Schwefelsäure.

5-Chlor-2-amino-p-xylol, 4-Chlor-2.5-dimethyl-anilin $C_8H_{10}NCl$, s. nebenstehende Formel (H 1139). *B.* Durch Kochen des Acetylderivats mit konz. Salzsäure (WHEELER, MORSE, *Am. Soc.* **46**, 2573). Als Hauptprodukt bei längerem Aufbewahren von N-[2.5-Dimethyl-phenyl]-hydroxylamin mit bei 0° gesättigter Salzsäure in der Kälte (BAMBERGER, *A.* **424**, 305; **441**, 311). — $C_8H_{10}NCl + HCl$. Nadeln (durch Sublimation) (WH., M.). — Nitrat (H 1139). Schwer löslich (B.).

CH_3, NH_2, Cl, CH_3

5-Chlor-2-acetamino-p-xylol $C_{10}H_{12}ONCl = (CH_3)_2C_6H_2Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 1139). *B.* Aus 2-Acetamino-p-xylol beim Chlorieren in Eisessig in der Nähe des Erstarrungspunktes und beim Behandeln mit Chlorkalk-Lösung unter Durchleiten von Kohlendioxyd (WHEELER, MORSE, *Am. Soc.* **46**, 2573). — Tafeln (aus 50%igem Alkohol). F: 176°.

N-Phenyl-N'-[4-chlor-2.5-dimethyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{15}H_{15}N_2ClS = (CH_3)_2C_6H_2Cl\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 5-Chlor-2-amino-p-xylol und Phenylsenföl (BAMBERGER, *A.* **441**, 311). — F: 152—153°.

3.5-Dichlor-2-acetamino-p-xylol $C_{10}H_{11}ONCl_2$, Formel I. Zur Konstitution vgl. I.G. Farbenind., D.R.P. 499535; *Frdl.* **17**, 976; WAHL, *A. ch.* [11] **5** [1936], 60. — *B.* Man leitet Chlor bei 18—20° in eine Lösung von 2-Acetamino-p-xylol in Eisessig, bis sich die Lösung gelblich färbt (WHEELER, MORSE, *Am. Soc.* **46**, 2574). — Schuppen (aus 50%igem Alkohol). F: 167° (WH., M.), 169—170° (I. G. Farbenind.), 172° (WAHL).

3.5.6-Trichlor-2-amino-p-xylol $C_8H_8NCl_3$, Formel II. *B.* Durch mehrtägiges Kochen des Acetylderivats mit alkoh. Kalilauge (BUREŠ, RUBEŠ, *Č. čsl. Lékárn.* 8, 225, 258; *C.* **1929** I, 507). — Rosa Nadeln (aus Alkohol). F: 206°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Petroläther, unlöslich in Wasser. — Pikrat $C_8H_8NCl_3 + C_6H_3O_7N_3$. Blauviolette Krystalle. F: 100° (Zers.). Wird in Wasser und anderen Lösungsmitteln gespalten.

3.5.6-Trichlor-2-methylamino-p-xylol $C_9H_{10}NCl_3 = (CH_3)_2C_6Cl_3\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 3.5.6-Trichlor-2-amino-p-xylol mit Dimethylsulfat (BUREŠ, RUBEŠ, *Č. čsl. Lékárn.* 8, 225, 258; *C.* **1929** I, 507). — Graue Nadeln. F: 62°. Sehr leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser.

3.5.6-Trichlor-2-acetamino-p-xylol $C_{10}H_{10}ONCl_3 = (CH_3)_2C_6Cl_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man leitet Chlor in eine Lösung von 2-Acetamino-p-xylol in Eisessig, bis sich die Lösung gelbgrün färbt; die Temperatur steigt hierbei bis 50° (BUREŠ, RUBEŠ, *Č. čsl. Lékárn.* 8, 225, 258; *C.* **1929** I, 507). — Krystalle (aus Alkohol). F: 222°. Leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser.

3.5.6-Trichlor-2-benzamino-p-xylol $C_{15}H_{12}ONCl_3 = (CH_3)_2C_6Cl_3\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Rosa Krystalle (aus Alkohol). F: 223° (BUREŠ, RUBEŠ, *Č. čsl. Lékárn.* 8, 225, 258; *C.* **1929** I, 507). Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther und Petroläther, unlöslich in Wasser.

I. CH_3, $NH\cdot CO\cdot CH_3$, Cl, Cl, CH_3 II. CH_3, Cl, NH_2, Cl, Cl, CH_3 III. CH_3, NH_2, Br, CH_3 IV. CH_3, NH_2, Br, Br, CH_3

5-Brom-2-amino-p-xylol, 4-Brom-2.5-dimethyl-anilin $C_8H_{10}NBr$, Formel III (H 1139; E I 489). *B.* Durch Erhitzen von 5-Brom-2-acetamino-p-xylol mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,3) (WHEELER, CONSTABLE, *Am. Soc.* **45**, 2000). Neben anderen Produkten beim Aufbewahren von N-[2.5-Dimethyl-phenyl]-hydroxylamin mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure in der Kälte (BAMBERGER, *A.* **424**, 305; **441**, 312). — $C_8H_{10}NBr + HBr$. Nadeln (aus Bromwasserstoffsäure). F: 255° (Zers.) (WH., C.).

5-Brom-2-acetamino-p-xylol $C_{10}H_{12}ONBr = (CH_3)_2C_6H_2Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (E I 489). Zur Bildung aus Acet-p-xylidid und Brom in Eisessig vgl. WHEELER, CONSTABLE, *Am. Soc.* **45**, 1999. — Nadeln (aus Alkohol). F: 187°. 1 g löst sich in 8 cm³ heißem Alkohol; löslich in Äther, sehr schwer löslich in Wasser.

3.5-Dibrom-2-amino-p-xylol, 4.6-Dibrom-2.5-dimethyl-anilin $C_8H_9NBr_2$, Formel IV (H 1140). *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten beim Aufbewahren von N-[2.5-Dimethyl-phenyl]-hydroxylamin mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure in der Kälte (BAMBERGER, *A.* **424**, 305; **441**, 312).

3-Nitro-2-amino-p-xylol, 6-Nitro-2.5-dimethyl-anilin $C_8H_{10}O_2N_2$, Formel V auf S. 618 (H 1140). *B.* Beim Kochen von 2.3-Dinitro-p-xylol mit Ammoniumsulfid-Lösung (HOLLEMAN, CHOUFOER, *Versl. Akad. Amsterdam* **33**, 313; *C.* **1924** II, 632). — Sehr schwer löslich in Säuren (H., CH.). — Anwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 392077; *C.* **1924** I, 2906; *Frdl.* **14**, 1039.

6-Nitro-2-amino-p-xylol, 3-Nitro-2.5-dimethyl-anilin $C_8H_{10}O_2N_2$, Formel VI (H 1141; E I 490). *B.* Durch Kochen von 2.6-Dinitro-p-xylol mit Na_2S_2 in wäßr. Aceton (ROBERTSON, STEPHENSON, *Soc.* **1930**, 315). — F: 96° (R., St.). — Läßt sich nicht sulfurieren (CHOUFOER, *Versl. Akad. Amsterdam* **38**, 1002; *C.* **1925** I, 2486).

3.5-Dinitro-2-äthylamino-p-xylol $C_{10}H_{13}O_4N_3$, Formel VII (R = C_2H_5) (H 1141). *B.* Beim Erwärmen von 2.3.5-Trinitro-p-xylol mit Benzyliden-äthylamin in Alkohol (GIUA, PETRONIO, *J. pr.* [2] **110**, 306).

V. (CH_3; $\cdot NH_2$; $\cdot NO_2$; CH_3) VI. (CH_3; $O_2N\cdot$; $\cdot NH_2$; CH_3) VII. (CH_3; $\cdot NH\cdot R$; $O_2N\cdot$; $\cdot NO_2$; CH_3)

3.5 - Dinitro - 2 - anilino - p - xylol, 4.6 - Dinitro - 2.5 - dimethyl - diphenylamin $C_{14}H_{13}O_4N_3$, Formel VII (R = C_6H_5). *B.* Beim Kochen von 3-Brom-2.6-dinitro-p-xylol mit Anilin (FRIES, *A.* **454**, 159). — Gelbe Nadeln (aus Benzin). F: 132°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwerer in Benzin und Alkohol.

13. ***1¹-Amino-1.4-dimethyl-benzol, ω-Amino-p-xylol, 4-Methyl-benzylamin*** $C_8H_{11}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH_2$ (H 1141; E I 490). *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von p-Toluylsäure-amid an Bleikathoden in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure bei 35—40° (KINDLER, *Ar.* **1927**, 401). Bei der Hydrierung von p-Tolunitril in Gegenwart von Nickel (vgl. H 1141) in Äther oder absol. Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur (neben [4-Methyl-benzyliden]-[4-methyl-benzylamin]) (MIGNONAC, *C. r.* **171**, 116) oder in Gegenwart von Nickel in wenig Tetralin oder Dekalin bei 110—130° und 20 Atm. Druck (neben Bis-[4-methyl-benzyl]-amin) (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* **56**, 1990, 1999). Vgl. a. Bildung des Acetylderivats, S. 619. Wird bei der Reduktion von p-Tolunitril mit Natrium und Alkohol (H 1141) in 60%iger Ausbeute erhalten (SHOESMITH, SLATER, *Soc.* **125**, 2280). Neben geringeren Mengen Bis-[4-methyl-benzyl]-amin bei der Reduktion von p-Tolunitril oder von Thio-p-toluylsäure-amid (E II **9**, 336) mit amalgamiertem Aluminium und Wasser in Alkohol bzw. Äther (KINDLER, *A.* **431**, 213).

Kp: 200—202° (korr.) (KINDLER, *Ar.* **1927**, 401), 194—196° (SHOESMITH, SLATER, *Soc.* **125**, 2280); Kp_{50-54}: 106—108° (CAROTHERS, JONES, *Am. Soc.* **47**, 3055). Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b in Wasser bei 25°: $2,55\times10^{-5}$ (potentiometrisch bestimmt) (C., BICKFORD, HURWITZ, *Am. Soc.* **49**, 2908). — 4-Methyl-benzylamin gibt mit höherschmelzendem α.α'-Dibrom-adipinsäure-diäthylester (E II **2**, 578), zuletzt auf dem Wasserbad, 1-[4-Methyl-benzyl]-pyrrolidin-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester und α.α'-Bis-[4-methyl-benzylamino]-adipinsäure-diäthylester; bei der analogen Umsetzung mit α.α'-Dibrom-pimelinsäure-diäthylester erhält man 1-[4-Methyl-benzyl]-piperidin-dicarbonsäure-(2.6)-diäthylester und andere Produkte (v. BRAUN, LEISTNER, *B.* **59**, 2325). — Hydrochlorid. Das bei 75° getrocknete Salz enthält 0,5 H_2O (C., J.)[1]).

Methyl-[4-methyl-benzyl]-amin $C_9H_{13}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Neben Methyl-bis-[4-methyl-benzyl]-amin bei gelindem Erwärmen von 4-Methyl-benzylbromid mit Methylamin in verd. Alkohol (BAKER, *Soc.* **1929**, 1206). Durch Reduktion von p-Toluylaldehyd-methylimid mit Natrium und Alkohol (v. BRAUN, ENGEL, *A.* **436**, 310). — Kp_{11}: 83° (v. B., E.); Kp_6: 84° (BA.). — $C_9H_{13}N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 174° (v. B., E.). — $C_9H_{13}N + HBr$. Tafeln (aus Alkohol + Ligroin). F: 166° (BA.). — Pikrat. Krystalle. F: 145° (v. B., E.). Leicht löslich in Alkohol.

Trimethyl-[4-methyl-benzyl]-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{19}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ (E I 490). — Bromid $C_{11}H_{18}N\cdot Br$. F: 175° (v. BRAUN, Priv.-Mitt.).

Methyl-β-butenyl-[4-methyl-benzyl]-amin, Methyl-crotyl-[4-methyl-benzyl]-amin $C_{13}H_{19}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH{:}CH\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[4-methyl-benzyl]-amin und 1-Brom-buten-(2) (v. BRAUN, ENGEL, *A.* **436**, 311). — Öl. Kp_{11}: 116—118°. — Gibt beim Behandeln mit Bromcyan hauptsächlich 4-Methyl-benzylbromid und Methyl-crotyl-cyanamid (v. B., E., *A.* **436**, 318).

Methyl-benzyl-[4-methyl-benzyl]-amin $C_{16}H_{19}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 2 Mol Methylbenzylamin mit 1 Mol 4-Methyl-benzylchlorid auf dem Wasserbad (v. BRAUN, ENGEL, *A.* **436**, 309). — Flüssigkeit. Kp_{11}: 160°. — Liefert beim Erwärmen mit Bromcyan 4-Methyl-benzylbromid, Methyl-benzyl-cyanamid und Methyl-benzyl-bis-[4-methyl-benzyl]-ammoniumbromid (v. BR., E., *A.* **436**, 315).

[1]) BAMBERGER, LODTER (*B.* **20**, 1710; H 1141) analysierten das bei 120° getrocknete Salz.

Dimethyl-benzyl-[4-methyl-benzyl]-ammoniumhydroxyd $C_{17}H_{23}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. — Jodid $C_{17}H_{22}N \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). F: 190° (v. BRAUN, ENGEL, *A*. **486**, 310).

[4-Methyl-benzyl]-β-phenäthyl-amin $C_{16}H_{19}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B*. Neben viel β-Phenäthylamin beim Hydrieren eines Gemisches aus Benzylcyanid und 4-Methyl-benzylalkohol in Gegenwart von Nickel bei 110—130° und 20 Atm. Druck (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B*. **56**, 1998). — Kp_{14}: 191—193°. — Hydrochlorid. F: 238—240°. Löslich in heißem Wasser. — Pikrat. F: 139—141°.

Bis-[4-methyl-benzyl]-amin, 4.4'-Dimethyl-dibenzylamin $C_{16}H_{19}N = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2NH$ (H 1141). *B*. Entsteht als Hauptprodukt bei der Hydrierung von p-Tolunitril in Gegenwart von Platinoxyd in Eisessig (CAROTHERS, JONES, *Am. Soc.* **47**, 3055). Weitere Bildungsweisen s. S. 618 im Artikel 4-Methyl-benzylamin. — E: 33,5° (korr.) (C., J.). Kp_{18}: 202—204° (C., J.); Kp_{30}: 220° (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B*. **56**, 2000).

Methyl-bis-[4-methyl-benzyl]-amin $C_{17}H_{21}N = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot CH_3$. *B*. Neben Methyl-[4-methyl-benzyl]-amin beim Erwärmen von 4-Methyl-benzylbromid mit Methylamin in verd. Alkohol auf 30—40° (BAKER, *Soc.* **1929**, 1206). — Kp_6: ca. 180°.

Methyl-benzyl-bis-[4-methyl-benzyl]-ammoniumhydroxyd $C_{24}H_{29}ON = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N(CH_3)(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot OH$. — Bromid $C_{24}H_{28}N \cdot Br$. *B*. Neben anderen Produkten beim Erwärmen von Methyl-benzyl-[4-methyl-benzyl]-amin mit Bromcyan (v. BRAUN, ENGEL, *A*. **486**, 315). Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 184°.

[4-Methyl-benzyliden]-[4-methyl-benzylamin], p-Toluylaldehyd-[4-methyl-benzylimid] $C_{16}H_{17}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B*. Neben 4-Methyl-benzylamin bei der Hydrierung von p-Tolunitril in Gegenwart von Nickel in Äther oder absol. Alkohol (MIGNONAC, *C. r.* **171**, 116). — Krystalle. F: 83—84°. $Kp_{3,5}$: 160°.

Acetyl-[4-methyl-benzylamin], Acetyl-p-tolubenzylamin $C_{10}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 1142). *B*. Bei der Hydrierung einer Lösung von p-Tolunitril in Acetanhydrid bei Gegenwart von Platinoxyd (CAROTHERS, JONES, *Am. Soc.* **47**, 3055). — F: 111° bis 112°. Löslichkeit in 4n-Salzsäure: C., J., *Am. Soc.* **47**, 3054 Anm.

Butyryl-[4-methyl-benzylamin] $C_{12}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B*. Analog der vorangehenden Verbindung (CAROTHERS, JONES, *Am. Soc.* **47**, 3056). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 71—72°.

N-Phenyl-N'-[4-methyl-benzyl]-harnstoff $C_{15}H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B*. Aus 4-Methyl-benzylamin und Phenylisocyanat (CAROTHERS, JONES, *Am. Soc.* **47**, 3054). — F: 188—188,2° (korr.). Unlöslich in verd. Säuren.

Methyl-[4-methyl-benzyl]-cyanamid $C_{10}H_{12}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CN$. *B*. Aus Methyl-[4-methyl-benzyl]-amin (v. BRAUN, ENGEL, *A*. **486**, 317 Anm.). — Flüssigkeit. Kp_{10}: 140—142°.

α.α'-Bis-[4-methyl-benzylamino]-adipinsäure $C_{22}H_{28}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B*. Der nicht näher beschriebene Diäthylester entsteht neben 1-[4-Methyl-benzyl]-pyrrolidin-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester beim Erwärmen von 3 Mol 4-Methyl-benzylamin mit 1 Mol höherschmelzendem α.α'-Dibrom-adipinsäure-diäthylester (E II 2, 578) auf dem Wasserbad; man erhält die Säure durch Verseifung des Diäthylesters mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (v. BRAUN, LEISTNER, *B*. **59**, 2326). — Wasserhaltige Krystalle (aus Wasser); schmilzt bei 55—60°, erstarrt bei weiterem Erhitzen wieder unter Übergang in das Anhydrid und schmilzt erneut bei 164° (v. B., Priv.-Mitt.). Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol.

4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-[4-methyl-benzylamid] $C_{14}H_{14}O_2NBrS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Br$. *B*. Aus 4-Methyl-benzylamin und 4-Brom-benzolsulfochlorid in 5n-Natronlauge (CAROTHERS, JONES, *Am. Soc.* **47**, 3054). — F: 126,5—127,5°.

p-Toluolsulfonyl-[4-methyl-benzylamin] $C_{15}H_{17}O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B*. Analog der vorhergehenden Verbindung (CAROTHERS, JONES, *Am. Soc.* **47**, 3054). — F: 94,7—95,5° (korr.).

ω'-Chlor-ω-amino-p-xylol, 4-Chlormethyl-benzylamin $C_8H_{10}NCl = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B*. Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende alkoholische Lösung von 4-Äthoxymethyl-benzylamin (v. BRAUN, REICH, *A*. **445**, 237). — Sehr unbeständig. — $C_8H_{10}NCl + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt nicht bis 300°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — $2C_8H_{10}NCl + H_2PtCl_6$. Gelbes Pulver. F: 226°. Schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_8H_{10}NCl + C_6H_3O_7N_3$. F: 185°. Schwer löslich in Alkohol.

3-Nitro-1¹-amino-p-xylol, 3-Nitro-4-methyl-benzylamin $C_8H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (H 1142). *B.* Bei aufeinanderfolgendem Behandeln von N-[3-Nitro-4-methyl-benzyl]-phthalimid mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge und mit 25%iger Salzsäure (I. G. Farbenind., D.R.P. 442774; *C.* **1927** II, 505; *Frdl.* **15**, 1702. — Im Vakuum destillierbar.

$CH_2 \cdot NH_2$, NO_2, CH_3

Trimethyl-[3-nitro-4-methyl-benzyl]-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{18}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — *B.* Das Chlorid und das Bromid entstehen bei 12-stdg. Erhitzen von 3-Nitro-4-methyl-benzylchlorid oder -bromid mit Trimethylamin in Alkohol auf 100° (INGOLD, ROTHSTEIN, *Soc.* **1928**, 1220). — Pikrat $C_{11}H_{17}O_2N_2 \cdot C_6H_2O_7N_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 138°. [BEHRLE]

4. Amine $C_9H_{13}N$.

1. ***2-Amino-1-propyl-benzol, 2-Propyl-anilin, 1-[2-Amino-phenyl]-propan*** $C_9H_{13}N = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (H 1142; E I 491). Kp_{758}: 226°; Kp_8: 103° (HADANO, MATSUNO, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 111; *C.* **1928** II, 2556); Kp_{20}: 112° (BADDELEY, KENNER, *Soc.* **1935**, 307)[1]. D_4^{20}: 0,9602; n_D^{20}: 1,5427 (H., MA.). — Einw. von Chloracetal im Rohr bei 250°: RÄTH, *B.* **57**, 717; vgl. dazu MEISENHEIMER, STOTZ, *B.* **58**, 2332; KÖNIG, BUCHHEIM, *B.* **58**, 2868. — Hydrochlorid. Zersetzt sich bei 163° (H., MA.). — Oxalat. F: 152° (H., MA.).

2-Methylamino-1-propyl-benzol, N-Methyl-2-propyl-anilin $C_{10}H_{15}N = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, entsteht neben 1.2-Dimethyl-oktahydroindol bei der Hydrierung von 1.2-Dimethyl-indolin in Gegenwart von Nickel bei 240° unter Druck (v. BRAUN, BAYER, BLESSING, *B.* **57**, 397). — Nicht rein erhalten. — Gibt ein in Alkalien unlösliches Benzolsulfonylderivat.

2-Benzolsulfamino-1-propyl-benzol $C_{15}H_{17}O_2NS = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. Krystalle. F: 95—96° (v. BRAUN, BAYER, BLESSING, *B.* **57**, 396; HADANO, MATSUNO, *J. pharm. Soc. Japan* 48, 111; *C.* **1928** II, 2556).

2. ***1¹-Amino-1-propyl-benzol, 1-Amino-1-phenyl-propan, α-Phenyl-propylamin*** $C_9H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot C_2H_5$.

a) ***Inaktives α-Phenyl-propylamin*** $C_9H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot C_2H_5$ (H 1144; E I 493). *B.* Bei der Einw. von Wasserstoff auf eine Lösung von Propiophenon in 2 Mol 7—8%igem alkoholischem Ammoniak in Gegenwart von Nickel (MIGNONAC, *C. r.* **172**, 226). In quantitativer Ausbeute bei der Reduktion von Propiophenonoxim mit Natrium und absol. Alkohol (BILLON, *C. r.* **182**, 472; *A. ch.* [10] **7**, 347). Als Hauptprodukt bei der Reduktion von Propiophenonazin mit amalgamiertem Aluminium in verd. Alkohol (MAZUREWITSCH, *Bl.* [4] **37**, 1165; Ж. **57**, 248). — Kp_{760}: 204°; Kp_{16}: 88° (B.). — Läßt sich mit Hilfe von d-Weinsäure in absol. Alkohol in die optisch-aktiven Komponenten spalten (B.). — $C_9H_{13}N + HCl$. F: 194° (B.). — $2C_9H_{13}N + 2HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus angesäuertem Wasser) (MA.). — $2C_9H_{13}N + H_2PtCl_6$. Orangegelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 200—202° (Zers.) (MA.). — Oxalat $2C_9H_{13}N + C_2H_2O_4$. F: 193—195° (MA.). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Propiophenon-[α-phenyl-propylimid] $C_{18}H_{21}N = C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot N : C(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Hydrierung von Propiophenonoxim in Gegenwart von Nickel in absol. Alkohol (MIGNONAC, *C. r.* **170**, 938). — Kp_9: 170—171°. — Wird durch verd. Salzsäure in Propiophenon und α-Phenyl-propylamin gespalten.

b) ***Rechtsdrehendes α-Phenyl-propylamin*** $C_9H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Spaltung der inaktiven Form mit Hilfe von d(+)-Weinsäure in absol. Alkohol; das Salz der rechtsdrehenden Form scheidet sich zuerst aus, das der linksdrehenden Form wird aus den leichter löslichen Anteilen durch Zerlegung mit Alkali und nochmalige Umsetzung mit d-Weinsäure erhalten (BILLON, *C. r.* **182**, 472; *A. ch.* [10] **7**, 350). — $[\alpha]_D$: +9,5°. — Hydrochlorid. F: 180°. — d(+)-Tartrat. F: 166°.

c) ***Linksdrehendes α-Phenyl-propylamin*** $C_9H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei der rechtsdrehenden Form. — $[\alpha]_D$: —10,5° (BILLON, *C. r.* **182**, 473; *A. ch.* [10] **7**, 351). — Hydrochlorid. F: 195°. — d(+)-Tartrat $C_9H_{13}N + C_4H_6O_6 + C_2H_5 \cdot OH$. Krystalle (aus Alkohol). F: 166°.

[1]) Der von v. BRAUN, BAYER, BLESSING (*B.* **57**, 396, 397) angegebene Siedepunkt (Kp_{12}: 80°) ist wahrscheinlich zu niedrig.

3. ***1²-Amino-1-propyl-benzol, 2-Amino-1-phenyl-propan, β-Phenyl-isopropylamin*** $C_9H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$. Rechtsdrehende Form[1]). *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Behandeln von rechtsdrehendem β-Phenyl-isopropylisocyanat (s. u.) mit konz. Salzsäure, anfangs unter Kühlung, später bei 38° (JONES, WALLIS, *Am. Soc.* 48, 180). — $C_9H_{13}N + HCl$ (bei 80°). Hygroskopische Krystalle. F: 147°. $[\alpha]_D^{20}$: +16,6° (Wasser; c = 5).

2-Methylamino-1-phenyl-propan, Methyl-[β-phenyl-isopropyl]-amin $C_{10}H_{15}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CH_3$.

a) In saurer Lösung rechtsdrehende Form, (+)-2-Methylamino-1-phenyl-propan, (+)-Desoxyephedrin (E I 493). *B.* Durch Reduktion von (—)-Ephedrin und von (+)-Pseudoephedrin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (OGATA, zit. bei EMDE, *Helv.* 12, 373). In nahezu theoretischer Ausbeute bei der katalytischen Hydrierung von (+)-Pseudoephedrin-O-schwefelsäure (EMDE, *Helv.* 12, 374). In 80—90%iger Ausbeute bei der Hydrierung von „(+)-Chlorpseudoephedrinchlorhydrat" (S. 622) und von „(+)-Brompseudoephedrinbromhydrat" (S. 622) in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in neutraler Natriumacetat-Lösung (E., *Helv.* 12, 373). Durch Spaltung der inaktiven Form mit Hilfe von d(+)-Weinsäure (OGATA, *J. pharm. Soc. Japan* **1919**, Nr. 451, S. 751; *Chem. Abstr.* 14 [1920], 745). — Kp: 208—210° (O.). — Hydrochlorid $C_{10}H_{15}N + HCl$. Stäbchen (aus Alkohol). F: 172° (EMDE, *Helv.* 12, 374), 170—175° (O.). $[\alpha]_D^{20}$: +17,9° (Wasser; c = 2,8); Rotationsdispersion in Wasser: E. Leicht löslich in Wasser (E.). — Chloroaurat. F: 127—128° (O.). — Chloromercuriat. F: 152—153° (O.). — Chloroplatinat. F: 214—215° (O.). — Pikrat. F: 144—145° (O.). — Saures d(+)-Tartrat. F: 118—119° (O.).

b) In saurer Lösung linksdrehende Form, (—)-2-Methylamino-1-phenyl-propan, (—)-Desoxyephedrin. *B.* Durch Spaltung der inaktiven Form mit Hilfe von d(+)-Weinsäure (OGATA, *J. pharm. Soc. Japan* **1919**, Nr. 451, S. 751; *Chem. Abstr.* 14 [1920], 745). — Kp: 210°. — Hydrochlorid. F: 170—171°. $[\alpha]_D^{20}$: —14,8°. — Chloroaurat. F: 127° bis 128°. — Chloromercuriat. F: 152—153°. — Chloroplatinat. F: 214°. — Pikrat. F: 144—145°. — Saures d(+)-Tartrat. F: 165—166°.

c) Inaktive Form, dl-2-Methylamino-1-phenyl-propan, dl-Desoxyephedrin. *B.* Durch wochenlanges Aufbewahren von Phenylaceton mit Methylamin in Alkohol und Reduktion des Reaktionsprodukts mit Natrium und Alkohol (OGATA, *J. pharm. Soc. Japan* **1919**, Nr. 451, S. 751; *Chem. Abstr.* 14 [1920], 745). — Flüssigkeit. Kp_{760}: 209—210°; Kp_{15}: 93°. — Läßt sich mit Hilfe von d-Weinsäure in die optisch-aktiven Komponenten spalten. — Hydrochlorid. Tafeln (aus Alkohol). F: 134—135°. — Chloroaurat $C_{10}H_{15}N + HAuCl_4$. Nadeln. F: 108—109°. — Chloromercuriat. F: 128—130°. — Chloroplatinat $2C_{10}H_{15}N + H_2PtCl_6$. Orangegelbe Prismen. F: 205°. — Pikrat. F: 128°.

[β-Phenyl-isopropyl]-harnstoff $C_{10}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$.

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Durch Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von rechtsdrehendem β-Phenyl-isopropylisocyanat (s. u.) in Benzol (JONES, WALLIS, *Am. Soc.* 48, 179; W., DRIPPS, *Am. Soc.* 55 [1933], 1704). — Krystalle (aus Alkohol und Wasser). F: 136,5° bis 137° (W., D.). $[\alpha]_D^{20}$: +10,7° (Aceton; c = 4) (J., W.); Rotationsdispersion in Aceton: W., D. Löslich in Aceton, Alkohol, Essigester und Chloroform sowie in warmem Benzol und Wasser, schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin (J., W.).

b) Inaktive Form. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von inaktivem β-Phenyl-isopropylisocyanat in Benzol (JONES, WALLIS, *Am. Soc.* 48, 180). — Krystalle (aus Alkohol und Wasser). F: 149°.

N.N'-Bis-[β-phenyl-isopropyl]-harnstoff $C_{19}H_{24}ON_2 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH]_2CO$. Inaktive Form. *B.* Beim Erwärmen von inaktivem oder rechtsdrehendem β-Phenyl-isopropylisocyanat mit Wasser (JONES, WALLIS, *Am. Soc.* 48, 179). Aus dem Kaliumsalz von rechtsdrehendem, linksdrehendem oder inaktivem Methyl-benzyl-acethydroxamsäure-benzoat (E II 9, 357, 358) durch Auflösen in kaltem Wasser und Erwärmen der erhaltenen Isocyanat-Lösung (J., W., *Am. Soc.* 48, 178). — Nadeln (aus Essigester oder Aceton). F: 199°. Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

β-Phenyl-isopropylisocyanat $C_{10}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N{:}CO$.

a) Rechtsdrehende Form. Das Mol.-Gew. ist in Benzol kryoskopisch bestimmt (JONES' WALLIS, *Am. Soc.* 48, 179). — *B.* Beim Erwärmen von rechtsdrehendem Methyl-benzyl-essigsäure-azid (E II 9, 357) mit Benzol auf 35° (J., W., *Am. Soc.* 48, 179). Aus dem Kaliumsalz des rechtsdrehenden Methyl-benzyl-acethydroxamsäure-benzoats (E II 9, 357) beim Kochen mit Benzol (W., DRIPPS, *Am. Soc.* 55 [1933], 1704). — Flüssigkeit. Kp_5: 82°; α^{20}: +28,75° (unverdünnt; l = 5 cm); $[\alpha]_D^{20}$: +52,5° (Benzol; c = 2) (J., W.). — Gibt beim Behandeln mit konz. Salzsäure das Hydrochlorid des rechtsdrehenden β-Phenyl-isopropylamins (J., W.). Liefert mit

[1]) Inaktive Form s. H 1145.

Ammoniak in Benzol rechtsdrehenden [β-Phenyl-isopropyl]-harnstoff (J., W.; W., D.). Beim Erwärmen mit Wasser erhält man inaktiven N.N'-Bis-[β-phenyl-isopropyl]-harnstoff (J., W.).

b) Inaktive Form. *B.* Beim Erwärmen von inaktivem Methyl-benzyl-essigsäure-azid mit Benzol (JONES, WALLIS, *Am. Soc.* 48, 179). — Flüssigkeit. Kp_3: 78°. — Gibt beim Erwärmen mit Wasser N.N'-Bis-[β-phenyl-isopropyl]-harnstoff.

1-Chlor-2-methylamino-1-phenyl-propan $C_{10}H_{14}NCl = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CH_3$. Zur Konfiguration der beiden diastereoisomeren Formen vgl. EMDE, *Helv.* 12, 387; vgl. indessen K. FREUDENBERG, Stereochemie [Leipzig-Wien 1933], S. 688.

a) In saurer Lösung rechtsdrehende Form, „(+)-Chlorpseudoephedrin". *B.* Das Hydrochlorid entsteht: Beim Behandeln von (—)-Ephedrin-hydrochlorid mit Phosphorpentachlorid in Chloroform unter Eiskühlung oder mit Thionylchlorid in Chloroform bei 20° (EMDE, *Helv.* 12, 387, 388) oder von (+)-Pseudoephedrin-hydrochlorid mit Thionylchlorid in Chloroform unter Eiskühlung (E., *Helv.* 12, 388). Im Gemisch mit (—)-Chlorephedrin beim Erhitzen von (—)-Ephedrin oder (+)-Pseudoephedrin mit 38%iger oder bei 0° gesättigter Salzsäure im Rohr auf 100° (E., *Helv.* 12, 380, 381, 392). — Hellgelbes, sehr unbeständiges Öl. Riecht ähnlich wie Pseudoephedrin, aber intensiver (E., *Helv.* 12, 389). — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Natriumacetat-Lösung rechtsdrehendes 2-Methylamino-1-phenyl-propan (S. 621) und geringe Mengen rechtsdrehendes 2.5-Bis-methylamino-3.4-diphenyl-hexan (Syst. Nr. 1787) (E., *Helv.* 12, 373). Das Hydrochlorid gibt bei 20-stdg. Erhitzen mit Wasser oder Natriumacetat-Lösung auf 100° ein Gemisch aus ca. 2 Tln. (+)-Pseudoephedrin und ca. 1 Tl. (—)-Ephedrin (E., *Helv.* 12, 390); Geschwindigkeit der Reaktion mit Wasser bei 60°: E., *Helv.* 12, 391; mit Wasser und Natriumacetat-Lösung bei Zimmertemperatur: E., *Helv.* 12, 404. — Hydrochlorid $C_{10}H_{14}NCl+HCl$. Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 201° (EMDE, *Helv.* 12, 389). $[\alpha]_D^{20}$: +116,8° (Wasser oder 25%ige Salzsäure); Rotationsdispersion in Wasser: E. Leicht löslich in Wasser; die Lösung reagiert gegen Lackmus schwach sauer, gegen Kongo neutral. — Chloroaurat $C_{10}H_{14}NCl+HAuCl_4$. Goldgelbe Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). F: 128° (E., *Helv.* 12, 390). Lichtempfindlich. Wird durch siedendes Wasser zersetzt. — Chloroplatinat $2C_{10}H_{14}NCl+H_2PtCl_6$. Hell orangerote Krystalle (aus Wasser). F: 188° (Zers.) (E., *Helv.* 12, 390).

b) In saurer Lösung linksdrehende Form, „(—)-Chlorephedrin". *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Behandeln von (+)-Pseudoephedrin-hydrochlorid mitPhosphorpentachlorid in absol. Chloroform unter Kühlung mit Wasser (EMDE, *Helv.* 12, 392), im Gemisch mit (+)-Chlorpseudoephedrin beim Erhitzen von (—)-Ephedrin oder (+)-Pseudoephedrin mit 38%iger oder bei 0° gesättigter Salzsäure im Rohr auf 100° (E., *Helv.* 12, 380, 381, 392). — Das Hydrochlorid reagiert mit Wasser analog dem Hydrochlorid des (+)-Chlorpseudoephedrins (E., *Helv.* 12, 393). — Hydrochlorid $C_{10}H_{14}NCl+HCl$. Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 197—199° (Zers.) (E., *Helv.* 12, 392). $[\alpha]_D^{20}$: —75,8° (Wasser; c = 4).

1-Brom-2-methylamino-1-phenyl-propan $C_{10}H_{14}NBr = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CH_3$. Zur Konfiguration der beiden diastereoisomeren Formen vgl. EMDE, *Helv.* 12, 387; vgl. indessen K. FREUDENBERG, Stereochemie [Leipzig-Wien 1933], S. 688.

a) In saurer Lösung rechtsdrehende Form, „(+)-Brompseudoephedrin". *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Behandeln von (—)-Ephedrin-hydrobromid mit Phosphorpentabromid in Chloroform, erst unter Eiskühlung, dann bei 20° (EMDE, *Helv.* 12, 393) sowie bei langem Erwärmen von (—)-Bromephedrin-hydrobromid in Chloroform-Lösung auf 60° (E., *Helv.* 12, 396 Anm.). — Das Hydrobromid lagert sich beim Kochen in Chloroform oder bei langem Erwärmen mit Chloroform im Rohr auf 60° größtenteils in das Hydrobromid des (—)-Bromephedrins um (E., *Helv.* 12, 396). Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Natriumacetat-Lösung rechtsdrehendes 2-Methylamino-1-phenyl-propan (S. 621) und geringe Mengen rechtsdrehendes 2.5-Bis-methylamino-3.4-diphenyl-hexan (Syst. Nr. 1787) (E., *Helv.* 12, 373). — Hydrobromid $C_{10}H_{14}NBr+HBr$. Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 174—175° (Zers.) (E., *Helv.* 12, 393). Die frisch bereitete wäßrige Lösung reagiert schwach sauer gegen Lackmus, neutral gegen Kongo und zeigt $[\alpha]_D^{18}$: +124,5° (c = 5); beim Aufbewahren geht die Drehung infolge Hydrolyse zurück und beträgt nach 1344 Stdn. +23,5°, entsprechend der Bildung eines Gemisches aus 2 Tln. (+)-Pseudoephedrinhydrobromid und 1 Tl. (—)-Ephedrinhydrobromid; Geschwindigkeit dieser Reaktion bei Raumtemperatur und bei 60°: E., *Helv.* 12, 394, 395.

b) In saurer Lösung linksdrehende Form, „(—)-Bromephedrin" (E I 493). *B.* Das Hydrobromid entsteht: Beim Behandeln von (+)-Pseudoephedrin-hydrobromid mit Phosphorpentabromid (vgl. E I 493) in Chloroform, anfangs unter Eiskühlung, später bei Raumtemperatur (EMDE, *Helv.* 12, 397); aus dem Hydrobromid von (+)-Brompseudoephedrin bei 24-stdg. Kochen mit Chloroform oder bei langem Erwärmen mit Chloroform im Rohr auf 60° (E., *Helv.* 12, 396). — Das Hydrobromid geht bei langem Erwärmen in Chloroform-Lösung im Rohr auf 60° teilweise in das Hydrobromid von (+)-Brompseudoephedrin über (E., *Helv.* 12, 396 Anm.). — Hydrobromid $C_{10}H_{14}NBr+HBr$. F: 175,5° (E., *Helv.* 12, 397). Löst sich in

ca. 12 Tln. siedendem und in ca. 20 Tln. kaltem absolutem Alkohol; in Wasser erheblich schwerer löslich als das Hydrobromid von (+)-Brompseudoephedrin ; schwer löslich in Chloroform (E., *Helv.* **12**, 396 Anm., 397). Geschwindigkeit der Drehungsänderung (E I 493) in wäßr. Lösung: E., *Helv.* **12**, 398; die Einw. von Wasser führt zu einem Gemisch aus 2 Tln. (+)-Pseudoephedrin und 1 Tl. (—)-Ephedrin (E., *Helv.* **12**, 399).

4. ***1^3-Amino-1-propyl-benzol, 3-Amino-1-phenyl-propan, γ-Phenyl-propylamin, Hydrocinnamylamin*** $C_9H_{13}N = C_6H_5\cdot[CH_2]_3\cdot NH_2$ (H 1145; E I 494). *B.* In ca. 70%iger Ausbeute bei der Hydrierung von Hydrozimtsäurenitril in Gegenwart von Nickel in β-Phenäthylalkohol bei 115—125° unter Druck (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* **56**, 1990; vgl. a. v. B., BL., Z., *B.* **56**, 1999; RUPE, GLENZ, *Helv.* **5**, 942). — Kp_{18}: 112—114° (v. B., BL., Z.). Dissoziationskonstante k_b bei 25°: $1,59\times10^{-4}$ (potentiometrisch bestimmt) (CAROTHERS, BICKFORD, HURWITZ, *Am. Soc.* **49**, 2908). — Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,49) in der Kälte γ-[4-Nitro-phenyl]-propylamin und wenig (durch Oxydation zu 3-Nitro-benzoesäure nachgewiesenes) γ-[3-Nitro-phenyl]-propylamin (INGOLD, WILSON, *Soc.* **1927**, 813).

Dimethyl-[γ-phenyl-propyl]-amin $C_{11}H_{17}N = C_6H_5\cdot[CH_2]_3\cdot N(CH_3)_2$ (H 1146; E I 494). *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von Hydrozimtsäure-dimethylamid (H **9**, 512) in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure bei 35—40° oder von Thiohydrozimtsäure-dimethylamid (E II **9**, 347) in 60%iger Schwefelsäure an besonders präparierten Bleikathoden (KINDLER, *Ar.* **1927**, 405, 411; vgl. K., *A.* **431**, 220). Aus dem Jodmethylat des 1-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolins durch Kochen mit verkupfertem Zinkstaub in Isoamylalkohol (KISHI, *J. pharm. Soc. Japan* 48, 24; *C.* **1928** I, 2403). — Kp: 224—225° (korr.) (KINDLER, *Ar.* **1927**, 405). — Chloroplatinat. F: 151° (MANNICH, HEILNER, *B.* **55**, 361). — Pikrat. F: 103° (M., H.).

Trimethyl-[γ-phenyl-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{21}ON = C_6H_5\cdot[CH_2]_3\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ (H 1146; E I 494). *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht bei der Einw. von Dimethylsulfat auf γ-Phenyl-propylamin in Gegenwart von wasserfreiem Natriumcarbonat in Alkohol (INGOLD, WILSON, *Soc.* **1927**, 810). — Das Pikrat liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,49) in der Kälte Trimethyl-[γ-(4-nitro-phenyl)-propyl]-ammoniumpikrat und geringe Mengen Trimethyl-[γ-(3-nitro-phenyl)-propyl]-ammoniumpikrat. — Pikrat $C_{12}H_{20}N\cdot C_6H_2O_7N_3$. Orangegelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 121°.

Äthyl-[γ-phenyl-propyl]-amin $C_{11}H_{17}N = C_6H_5\cdot[CH_2]_3\cdot NH\cdot C_2H_5$ (H 1146; E I 494). *B.* Durch Hydrierung von Cinnamyliden-äthylamin in Gegenwart von kolloidem Platin in Eisessig unter Druck (SKITA, WULFF, *A.* **455**, 27). Beim Erhitzen von α-Äthylamino-γ-phenyl-buttersäure mit Fluoren auf 230° (SK., W.). — Kp_{10}: 118—120°. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 145°.

Isoamyl-[γ-phenyl-propyl]-amin $C_{14}H_{23}N = C_6H_5\cdot[CH_2]_3\cdot NH\cdot C_5H_{11}$. *B.* Beim Erhitzen von α-Isoamylamino-γ-phenyl-buttersäure mit Fluoren auf 220—230° (SKITA, WULFF, *A.* **455**, 33). — $C_{14}H_{23}N + HCl$. Blättchen (aus Alkohol). F: 215°.

Cyclohexyl-[γ-phenyl-propyl]-amin $C_{15}H_{23}N = C_6H_5\cdot[CH_2]_3\cdot NH\cdot C_6H_{11}$. *B.* Durch Hydrierung von Cinnamyliden-cyclohexylamin bei Gegenwart von kolloidem Platin in Eisessig unter 3 Atm. Druck (SKITA, WULFF, *A.* **455**, 25). Beim Erhitzen von α-Cyclohexylamino-γ-phenyl-buttersäure mit Chinolin oder Fluoren auf 220—230° (SK., W., *A.* **455**, 24). — Kp_{12}: 169—171°. — $C_{15}H_{23}N + HCl$. Krystalle (aus Wasser). F: 217—218° (SK., Priv.-Mitt.). — Pikrolonat $C_{15}H_{23}N + C_{10}H_8O_5N_4$. F: 217—218° (SK., W.).

N-[γ-Phenyl-propyl]-anilin $C_{15}H_{17}N = C_6H_5\cdot[CH_2]_3\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Reduktion von Zimtaldoxim-N-phenyläther (S. 116) mit Natriumamalgam und Alkohol oder auch mit Natrium und Alkohol (BAMBERGER, *B.* **57**, 2082, 2083). Eine weitere Bildung s. bei Hydrozimtsäureanilid, S. 160. — Fast farbloses, etwas zimtartig riechendes Öl. Kp_8: 190—190,5°. D^{17}: 1,034. $n_D^{19,4}$: 1,5919. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Hydrochlorid $C_{15}H_{17}N + HCl$. Blättchen (aus verd. Salzsäure). F: 169—170° (im auf 150° vorgewärmten Bad). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser; löst sich in heißem Wasser nur teilweise, nach Zusatz von Salzsäure vollständig. — Nitrat $C_{15}H_{17}N + HNO_3$. Nadeln (aus verd. Salpetersäure). F: 171°.

Benzyl-[γ-phenyl-propyl]-amin $C_{16}H_{19}N = C_6H_5\cdot[CH_2]_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Neben geringen Mengen γ-Phenyl-propylamin und γ.γ'-Diphenyl-dipropylamin bei der Hydrierung von Hydrozimtsäure-nitril in Gegenwart von Nickel in Benzylalkohol bei 110—130° und 20 Atm. Druck (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* **56**, 1999). — Flüssig. — $C_{16}H_{19}N + HCl$. Krystalle (aus Aceton + Alkohol). F: 184—185°.

Bis-[γ-phenyl-propyl]-amin, γ.γ'-Diphenyl-dipropylamin $C_{18}H_{23}N = (C_6H_5\cdot[CH_2]_3)_2NH$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Hydrierung von Zimtaldehyd in Gegenwart von Palladiumschwarz in wäßrig-alkoholischem Ammoniak (KNOOP, OESTERLIN, *H.* **170**, 199). Neben

geringeren Mengen γ-Phenyl-propylamin bei der Hydrierung von Hydrozimtsäure-nitril in Gegenwart von Nickel in 50%igem Alkohol + wenig Essigester bei Raumtemperatur (Rupe, Glenz, *Helv.* **5**, 941) oder in Tetralin oder Dekalin bei 110—130° und 20 Atm. Druck (v. Braun, Blessing, Zobel, *B.* **56**, 1990, 1999) und bei der Reduktion von Thiohydrozimtsäure-amid mit amalgamiertem Aluminium und Wasser in Äther (Kindler, *A.* **431**, 213). — Schwach aromatisch riechendes Öl. Kp_{35}: 245° (Ki.); Kp_{18}: 220—222° (v. B., Bl., Z.). — $C_{18}H_{23}N + HCl$. Blättchen (aus Wasser oder Alkohol + Äther). F: 203° (korr.) (Ki.). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol.

4-Nitro-benzoylderivat des Cyclohexyl-[γ-phenyl-propyl]-amins $C_{22}H_{26}O_3N_2 = C_6H_5\cdot[CH_2]_3\cdot N(C_6H_{11})\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 106—107° (Skita, Wulff, *A.* **455**, 26).

N-[γ-Phenyl-propyl]-glycin $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot[CH_2]_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Abdampfen des Äthylesters mit konz. Salzsäure (v. Braun, Blessing, Cahn, *B.* **57**, 912). — $C_{11}H_{15}O_2N + HCl$. Zersetzt sich bei 201°. Leicht löslich in Alkohol.

N-[γ-Phenyl-propyl]-glycin-äthylester $C_{13}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot[CH_2]_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2 Mol γ-Phenyl-propylamin und 1 Mol Bromessigsäureäthylester in Äther (v. Braun, Blessing, Cahn, *B.* **57**, 912). — Kp_{11}: 167—170°.

N-p-Toluolsulfonyl-N-[γ-phenyl-propyl]-glycin $C_{18}H_{21}O_4NS = C_6H_5\cdot[CH_2]_3\cdot N(CH_2\cdot CO_2H)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus N-[γ-Phenyl-propyl]-glycin und p-Toluolsulfochlorid in Natronlauge (v. Braun, Blessing, Cahn, *B.* **57**, 912; J. D. Riedel, D.R.P. 423027; *C.* **1926** I, 3184; *Frdl.* **15**, 1712). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 98—100° (v. B., Bl., C.). — Gibt bei aufeinanderfolgender Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid in Nitrobenzol (v. B., Bl., C.) oder besser beim Kochen mit Phosphorpentoxyd in Xylol (v. B., Bayer, *B.* **60**, 1262) N-p-Toluolsulfonyl-asymm.-homotetrahydroisochinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\\ CH_2 \text{———} N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3\end{matrix}$ (Syst. Nr. 3063).

Phenyl-[γ-phenyl-propyl]-nitrosamin, N-Nitroso-N-[γ-phenyl-propyl]-anilin $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot[CH_2]_3\cdot N(C_6H_5)\cdot NO$. Schwach gelbliches Öl (Bamberger, *B.* **57**, 2083).

Bis-[γ-phenyl-propyl]-nitrosamin $C_{18}H_{22}ON_2 = (C_6H_5\cdot[CH_2]_3)_2N\cdot NO$. Nadeln (aus Alkohol). F: 55—56° (Rupe, Glenz, *Helv.* **5**, 942).

γ-[2-Chlor-phenyl]-propylamin $C_9H_{12}NCl = C_6H_4Cl\cdot[CH_2]_3\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 2-Chlor-zimtaldoxim mit 4%igem Natriumamalgam und Eisessig (Rosenmund, Zetzsche, *B.* **56**, 1487). — $C_9H_{12}NCl + HCl$ (über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei 80° getrocknet). Krystalle (aus Aceton). F: 167°. Hält hartnäckig Feuchtigkeit zurück. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und heißem Aceton.

γ-[3-Nitro-phenyl]-propylamin $C_9H_{12}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot[CH_2]_3\cdot NH_2$ s. S. 623 im Artikel γ-Phenyl-propylamin.

Trimethyl-[γ-(3-nitro-phenyl)-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{20}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot[CH_2]_3\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Pikrat $C_{12}H_{19}O_2N_2\cdot C_6H_2O_7N_3$. *B.* Aus Trimethyl-[γ-(3-nitro-4-acetamino-phenyl)-propyl]-ammoniumpikrat durch Verseifen mit siedender alkoholischer Schwefelsäure, Diazotieren in schwefelsaurer Lösung, nachfolgendes Erhitzen auf 100° und Umsetzen mit Natriumpikrat und Soda (Ingold, Wilson, *Soc.* **1927**, 811). Eine weitere Bildung s. S. 623 im Artikel Trimethyl-[γ-phenyl-propyl]-ammoniumhydroxyd. Gelbe Nadeln (aus Äthylacetat). F: 156°. Gibt bei der Oxydation mit Permanganat 3-Nitro-benzoesäure.

γ-[4-Nitro-phenyl]-propylamin $C_9H_{12}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot[CH_2]_3\cdot NH_2$. *B.* Neben wenig γ-[3-Nitro-phenyl]-propylamin bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,49) auf γ-Phenyl-propylamin bei —15° bis +5° (Ingold, Wilson, *Soc.* **1927**, 813). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat 4-Nitro-benzoesäure. — Hydrochlorid $C_9H_{12}O_2N_2 + HCl$. Prismen. F: 165°. — Nitrat. Nadeln (aus Wasser). F: 200°.

Trimethyl-[γ-(4-nitro-phenyl)-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{20}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot[CH_2]_3\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht bei der Einw. von Dimethylsulfat auf γ-[4-Nitro-phenyl]-propylamin in Gegenwart von wasserfreiem Natriumcarbonat in Alkohol (Ingold, Wilson, *Soc.* **1927**, 811). Das Pikrat entsteht neben wenig Trimethyl-[γ-(3-nitro-phenyl)-propyl]-ammoniumpikrat bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,49) auf Trimethyl-[γ-phenyl-propyl]-ammoniumpikrat bei —15° bis +5° (I., W., *Soc.* **1927**, 812). — Das Pikrat liefert bei der Oxydation mit Permanganat 4-Nitro-benzoesäure. — Pikrat $C_{12}H_{19}O_2N_2\cdot C_6H_2O_7N_3$. Gelbe Prismen. F: 138°.

5. ***2-Amino-1-isopropyl-benzol, 2-Amino-cumol, 2-Isopropyl-anilin*** $C_9H_{13}N = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ (H 1147). *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-1-isopropyl-benzol (E II 5, 307) mit Wasserstoff bei Gegenwart von durch Erhitzen an der Luft aktiviertem Platinschwarz in Eisessig (Vavon, Callier, *Bl.* [4] **41**, 358, 359). Neben 3-Methyl-oktahydroindol

bei der Hydrierung von 3-Methyl-indolin (Dihydroskatol) in Gegenwart von Nickel in Dekalin bei 240—250° und ca. 25 Atm. Druck (v. BRAUN, BAYER, BLESSING, *B.* 57, 397). — Besitzt einen eigentümlichen, nicht unangenehmen Geruch (v. B., BAY., BL.). Kp_{745}: 220—221° (korr.); Kp_8: 92—94° (V., C.); Kp_{13}: 95° (v. B., BAY., BL.). D_4^{19}: 0,9760 (v. B., BAY., BL.). — Hydrochlorid. F: 182° (v. B., BAY., BL.). Sehr leicht löslich in heißem, ziemlich schwer in kaltem Wasser. — Pikrat. F: 160° (v. B., BAY., BL.).

N-Phenyl-N'-[2-isopropyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{16}H_{18}N_2S = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 129—130° (v. BRAUN, BAYER, BLESSING, *B.* 57, 397).

N-Benzolsulfonyl-2-isopropyl-anilin $C_{15}H_{17}O_2NS = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. Krystalle. F: 108—109° (v. BRAUN, BAYER, BLESSING, *B.* 57, 397). Löslich in Alkalien.

6. ***4-Amino-1-isopropyl-benzol, 4-Amino-cumol, 4-Isopropyl-anilin, Cumidin*** $C_9H_{13}N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (H 1147). *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-1-isopropyl-benzol mit Wasserstoff bei Gegenwart von durch Erhitzen auf 180° an der Luft aktiviertem Platinschwarz in Eisessig (VAVON, CALLIER, *Bl.* [4] 41, 677). — Kp_{745}: 226—227° (korr.); Kp_{10}: 100—101° (V., C.). — Anwendung als Azokomponente: I. G. Farbenind., D.R.P. 448461; *Frdl.* 15, 906. — Neutrales Salz der Naphthalin-disulfonsäure-(2.6). Schmilzt nicht unterhalb 360° (FORSTER, KEYWORTH, *J. Soc. chem. Ind.* 43, 167 T; *C.* 1924 II, 648). 100 g Wasser von 15° lösen 0,06 g. — Neutrales Salz der Napthalin-disulfonsäure-(2.7). Niederschlag. F: 333—335° (korr.) (F., K.). 100 g Wasser von 15° lösen 0,14 g; schwer löslich in Alkohol.

4-Dimethylamino-1-isopropyl-benzol, N.N-Dimethyl-4-isopropyl-anilin, Dimethylcumidin $C_{11}H_{17}N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ (H 1147). Liefert bei längerem Kochen mit Formaldehyd-Lösung 6-Dimethylamino-3-isopropyl-benzylalkohol (E I 13, 260) (v. BRAUN, KRUBER, *B.* 46 [1913], 3465).

4-Isopropyl-phenylthioharnstoff $C_{10}H_{14}N_2S = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. Prismen. F: 167° (DYSON, *Perfum. essent. Oil Rec.* 19, 3; *C.* 1928 I, 1649).

N.N'-Bis-[4-isopropyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{19}H_{24}N_2S = [(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot NH]_2CS$ (H 1148). Nadeln. F: 198° [1]) (DYSON, *Perfum. essent. Oil Rec.* 19, 3; *C.* 1928 I, 1649).

4-Isopropyl-phenylsenföl $C_{10}H_{11}NS = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot N:CS$. Riecht anisartig und zugleich etwas stechend. Kp: 271° (DYSON, *Perfum. essent. Oil Rec.* 19, 3; *C.* 1928 I, 1649; *Chem. Abstr.* 22 [1928], 1436).

7. ***1^1-Amino-1-isopropyl-benzol, 2-Amino-2-phenyl-propan, α-Phenyl-isopropylamin*** $C_9H_{13}N = C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$ (E I 496). Zur Bildung beim Behandeln von α-Phenyl-isobuttersäure-amid mit Brom in alkal. Lösung vgl. BAKER, INGOLD, *Soc.* 1927, 263. — Kp_{22}: 94—95°. — Liefert beim Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,49) unterhalb 0° α-[3-Nitro-phenyl]-isopropylamin und α-[4-Nitro-phenyl]-isopropylamin im Verhältnis 1:2,3. — $C_9H_{13}N + HCl$. F: 240° (Zers.).

α-[3-Nitro-phenyl]-isopropylamin $C_9H_{12}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure 3-Nitro-benzoesäure (BAKER, INGOLD, *Soc.* 1927, 264).

α-[4-Nitro-phenyl]-isopropylamin $C_9H_{12}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$. *B.* s. o. bei α-Phenyl-isopropylamin. — Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure 4-Nitro-benzoesäure (BAKER, INGOLD, *Soc.* 1927, 263). — Pikrat $C_9H_{12}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Schwefelgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 234°.

8. ***1^2-Amino-1-isopropyl-benzol, 1-Amino-2-phenyl-propan, β-Phenyl-propylamin*** $C_9H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (H 1149; E I 497). *B.* Neben β-Phenyl-propylalkohol bei der Reduktion von α-Phenyl-propionsäure-amid mit Natrium und Alkohol (RAMART, AMAGAT, *A. ch.* [10] 8, 283). — Kp_{15}: 108—110°. — $C_9H_{13}N + HCl$. Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung.

9. ***2^1-Amino-1-methyl-2-äthyl-benzol, α-o-Tolyl-äthylamin, 2-Methyl-α-phenäthylamin*** $C_9H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt bei der Reduktion von 4-Oximino-isothiochroman $C_6H_4 \langle {C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \atop CH_2 \text{——} S} \rangle$ mit Natrium und Alkohol (v. BRAUN, WEISSBACH, *B.* 62, 2422). — Kp_{14}: 89—91°. — Hydrochlorid. F: 173°. — Pikrat. F: 206°.

[1]) Vgl. dagegen die Angabe im Hauptwerk.

Trimethyl-[α-o-tolyl-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{21}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Jodid. F: 176° (v. BRAUN, WEISSBACH, *B.* 62, 2422). Gibt bei der Destillation mit Kalilauge 2-Methyl-styrol.

10. ***2²-Amino-1-methyl-2-äthyl-benzol, β-o-Tolyl-äthylamin, 2-Methyl-β-phenäthylamin*** $C_9H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *Darst.* Durch Hydrierung von o-Tolylacetonitril („o-Tolubenzylcyanid") bei Gegenwart von Raney-Nickel in methylalkoholischem Ammoniak bei 100—125° unter Druck (ROBINSON, SNYDER, *Org. Synth.* 23 [1943], 72). — $Kp_{0,5}$: 67°.

1-Chlormethyl-2-[β-amino-äthyl]-benzol, 2-Chlormethyl-β-phenäthylamin $C_9H_{12}NCl = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende alkoholische Lösung von 2-Äthoxymethyl-β-phenäthylamin (Syst. Nr. 1855) (v. BRAUN, REICH, *A.* 445, 236, 242). — Gibt beim Erwärmen mit wäßr. Natronlauge etwa gleiche Mengen 1.2.3.4-Tetrahydro-isochinolin und 2-[2-(β-Amino-äthyl)-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (v. B., ZOBEL, *A.* 445, 261). — $C_9H_{12}NCl + HCl$. F: 209° (v. B., R.). Löslich in Alkohol.

Bis-[2-chlormethyl-β-phenäthyl]-amin $C_{18}H_{21}NCl_2 = (CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2NH$. — Hydrochlorid $C_{18}H_{21}NCl_2 + HCl$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende alkoholische Lösung von Bis-[2-äthoxymethyl-β-phenäthyl]-amin (Syst. Nr. 1855) (v. BRAUN, REICH, *A.* 445, 242). F: 154°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

N-Benzoyl-[2-chlormethyl-β-phenäthylamin] $C_{16}H_{16}ONCl = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Dickes Öl (v. BRAUN, REICH, *A.* 445, 242, 245). — Gibt mit Kaliumcyanid 2-[β-Benzamino-äthyl]-phenylessigsäure-nitril.

N-[4-Nitro-benzoyl]-[2-chlormethyl-β-phenäthylamin] $C_{16}H_{15}O_3N_2Cl = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. F: 120—121° (v. BRAUN, REICH, *A.* 445, 242).

11. ***6-Amino-1-methyl-3-äthyl-benzol, 2-Methyl-4-äthyl-anilin*** $C_9H_{13}N$, s. nebenstehende Formel (H 1149; E I 498). *B.* Durch Reduktion von 6-Nitro-3-äthyl-toluol mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 250—260° (MAILHE, *C. r.* 178, 161; *Bl.* [4] 29, 715). Beim Erhitzen von o-Toluidin mit ¹/₂ Mol Chloracetal oder Bromacetal im Rohr auf 260° (RÄTH, *B.* 57, 553; vgl. MEISENHEIMER, STOTZ, *B.* 58, 2332; KÖNIG, BUCHHEIM, *B.* 58, 2869, 2870). — Kp_{18}: 114—116° (MEI., ST.); Kp: 224—226° (K., B.), 228—229° (MAILHE). D_4^{20}: 0,9625; n_D^{20}: 1,5491 (K., B.). — Bräunt sich an der Luft (MAILHE; RÄTH). Einw. von Äthylenchlorhydrin in Benzol bei 100—110°: R., *B.* 57, 554. — Gibt mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure eine rote Färbung; mit Chlorkalk-Lösung gibt das freie Amin eine rostbraune, das Hydrochlorid eine blaue Färbung (MAILHE). — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol). F: 214° (R.), 152° (MAILHE). Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol (R.), löslich in Wasser (MAILHE). — Pikrat $C_9H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 199—200° (R.), 193° (MEI., ST.). Leicht löslich in heißem Alkohol (R.).

CH₃, H₂N, C₂H₅

6-Dimethylamino-1-methyl-3-äthyl-benzol, N.N.2-Trimethyl-4-äthyl-anilin $C_{11}H_{17}N = C_2H_5 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Leiten der Dämpfe von 2-Methyl-4-äthyl-anilin und Methanol über Aluminiumoxyd bei 380—400° (MAILHE, *C. r.* 178, 162; *Bl.* [4] 29, 717). — Kp: 217°. — Beständig am Licht und an der Luft.

6-Äthylamino-1-methyl-3-äthyl-benzol, 2-Methyl-N.4-diäthyl-anilin $C_{11}H_{17}N = C_2H_5 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot C_2H_5$. Kp: 234° (MAILHE, *C. r.* 176, 905).

6-Diäthylamino-1-methyl-3-äthyl-benzol, 2-Methyl-N.N.4-triäthyl-anilin $C_{13}H_{21}N = C_2H_5 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Leiten der Dämpfe von 2-Methyl-4-äthyl-anilin und Alkohol über Aluminiumoxyd bei 380—400° (MAILHE, *C. r.* 178, 162; *Bl.* [4] 29, 717). — Kp: 235°.

Isoamyliden-[2-methyl-4-äthyl-anilin] $C_{14}H_{21}N = C_2H_5 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N:CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Methyl-4-äthyl-anilin und Isovaleraldehyd, neben geringen Mengen eines zähflüssigen Polymerisationsprodukts (MAILHE, *C. r.* 178, 161; *Bl.* [4] 29, 716). — Flüssigkeit. Kp: 268—270°.

Benzyliden-[2-methyl-4-äthyl-anilin] $C_{16}H_{17}N = C_2H_5 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Methyl-4-äthyl-anilin und Benzaldehyd (MAILHE, *C. r.* 178, 161; *Bl.* [4] 29, 716). — Flüssigkeit. Kp: 330°.

6-Formamino-1-methyl-3-äthyl-benzol, 2-Methyl-4-äthyl-formanilid $C_{10}H_{13}ON = C_2H_5 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CHO$. *B.* Durch Kochen von 2-Methyl-4-äthyl-anilin mit Ameisensäure (MAILHE, *C. r.* 178, 161; *Bl.* [4] 29, 715). — Nadeln. F: 151°. — Gibt beim Leiten des Dampfes über Nickel bei 400° N.N'-Bis-[2-methyl-4-äthyl-phenyl]-harnstoff (M., *C. r.* 176, 903).

6-[Äthyl-formyl-amino]-1-methyl-3-äthyl-benzol $C_{12}H_{17}ON = C_2H_5 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N(C_2H_5) \cdot CHO$. F: 141° (MAILHE, *C. r.* 176, 905). — Beim Leiten des Dampfes über Nickel bei 400° entstehen N.N'-Diäthyl-N.N'-bis-[2-methyl-4-äthyl-phenyl]-harnstoff und geringere Mengen 6-Äthylamino-1-methyl-3-äthyl-benzol.

6-Acetamino-1-methyl-3-äthyl-benzol, 2-Methyl-4-äthyl-acetanilid $C_{11}H_{15}ON = C_2H_5 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 1149). *B.* Durch Kochen von 2-Methyl-4-äthyl-anilin mit Eisessig (MAILHE, *C. r.* **178**, 161; *Bl.* [4] **29**, 715). — F: 105° (M.; KÖNIG, BUCHHEIM, *B.* **58**, 2870).

6-Propionylamino-1-methyl-3-äthyl-benzol $C_{12}H_{17}ON = C_2H_5 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MAILHE, *C. r.* **178**, 161; *Bl.* [4] **29**, 715). — Kp: 318—320°.

6-Butyrylamino-1-methyl-3-äthyl-benzol $C_{13}H_{19}ON = C_2H_5 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (MAILHE, *C. r.* **178**, 161; *Bl.* [4] **29**, 715). — Nadeln. F: 72°.

6-Isovalerylamino-1-methyl-3-äthyl-benzol $C_{14}H_{21}ON = C_2H_5 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (MAILHE, *C. r.* **178**, 161; *Bl.* [4] **29**, 716). — Nadeln. F: 68°. Kp: 325°.

6-Benzamino-1-methyl-3-äthyl-benzol $C_{16}H_{17}ON = C_2H_5 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Methyl-4-äthyl-anilin durch Erhitzen mit Benzoesäure (MAILHE, *C. r.* **178**, 161; *Bl.* [4] **29**, 716) oder durch Umsetzen mit Benzoylchlorid in Pyridin (KÖNIG, BUCHHEIM, *B.* **58**, 2869). — Krystalle. F: 152° (M.), 179° (K., B.).

N-Phenyl-N'-[2-methyl-4-äthyl-phenyl]-harnstoff $C_{16}H_{18}ON_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Methyl-4-äthyl-anilin und Phenylisocyanat (MAILHE, *C. r.* **178**, 161; *Bl.* [4] **29**, 716). — Nadeln (aus Alkohol). F: 105°.

N.N'-Bis-[2-methyl-4-äthyl-phenyl]-harnstoff $C_{19}H_{24}ON_2 = [C_2H_5 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH]_2CO$. *B.* Aus 2-Methyl-4-äthyl-formanilid beim Leiten des Dampfes über fein verteiltes Nickel bei 400° (MAILHE, *C. r.* **176**, 903). — F: 215°.

N.N'-Diäthyl-N.N'-bis-[2-methyl-4-äthyl-phenyl]-harnstoff $C_{23}H_{32}ON_2 = [C_2H_5 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N(C_2H_5)]_2CO$. *B.* Aus 6-[Äthyl-formyl-amino]-1-methyl-3-äthyl-benzol beim Leiten des Dampfes über Nickel bei 400° (MAILHE, *C. r.* **176**, 905). — Gelbe Flüssigkeit. Kp: 295°.

12. ***3²-Amino-1-methyl-3-äthyl-benzol, β-m-Tolyl-äthylamin, 3-Methyl-β-phenäthylamin*** $C_9H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (H 1149). *B.* und *Darst.* Zur Bildung durch Reduktion von m-Tolylacetonitril („m-Tolubenzylcyanid") mit Natrium und Alkohol vgl. TITLEY, *Soc.* **1926**, 516. Entsteht aus m-Tolylacetonitril auch bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Tetralin oder Dekalin bei 115—125° unter Druck (v. BRAUN, BLESSING, CAHN, *B.* **57**, 910) oder in Gegenwart von Raney-Nickel in methylalkoholischem Ammoniak bei 100° bis 125° unter Druck (ROBINSON, SNYDER, *Org. Synth.* **23** [1943], 72). Neben anderen Produkten bei der Reduktion von m-Phenylendiessigsäure-dinitril mit Natrium in siedendem absolutem Alkohol (T., *Soc.* **1926**, 510, 515; vgl. v. BRAUN, KARPF, v. GARN, *B.* **53**, 104). — Kp_{25}: 112°; Kp_{15}: 97—98° (T., *Soc.* **1926**, 517); Kp_2: 68° (R., SN.). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in sodaalkalischer Lösung oder mit Salpetersäure im Rohr Isophthalsäure (v. B., K., v. G., *B.* **53**, 106). Gibt mit o-Xylylendibromid in siedendem Chloroform das Hydrobromid des 2-[β-m-Tolyl-äthyl]-isoindolins $C_6H_4{<}{CH_2 \atop CH_2}{>}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Syst. Nr. 3061) (v. B., K., v. G., *B.* **53**, 106). — Hydrochlorid $C_9H_{13}N + HCl$. Blättchen (aus Alkohol). F: 160° (v. B., K., v. G., *B.* **53**, 105; T., *Soc.* **1926**, 516). — Chloroplatinat $2C_9H_{13}N + H_2PtCl_6$. Orangebraune Nadeln. Färbt sich von 230° an dunkel; F: 246° (Zers.) (T.; vgl. v. B., K., v. G.). — Pikrat $C_9H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 176° (korr.). (T.). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol (v. B., K., v. G.).

Methyl-[β-m-tolyl-äthyl]-amin $C_{10}H_{15}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Erhitzen von Piperonyliden-[β-m-tolyl-äthylamin] (Syst. Nr. 2742) mit Methyljodid im Rohr auf 100° (TITLEY, *Soc.* **1926**, 517). — Kp_{12}: 88—89°. — Gibt ein öliges Benzoylderivat. — Hydrochlorid. Blättchen. F: 134°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. — Hydrojodid $C_{10}H_{15}N + HI$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 107°. — Pikrat $C_{10}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Orangefarbene Nadeln. F: 126—127°.

Trimethyl-[β-m-tolyl-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{21}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Jodid $C_{12}H_{20}N \cdot I$. *B.* Aus β-m-Tolyl-äthylamin und Methyljodid in 5%iger Natronlauge (TITLEY, *Soc.* **1926**, 516; vgl. v. BRAUN, KARPF, v. GARN, *B.* **53**, 105). Prismen oder Blättchen (aus Alkohol). F: 236° (v. B., K., v. G.), 237° (T.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (v. B., K., v. G.; T.). Gibt bei der Umsetzung mit Silberoxyd und thermischen Zersetzung der erhaltenen Base oder beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge 3-Methyl-styrol und Trimethylamin (v. B., K., v. G., *B.* **53**, 106; T., *Soc.* **1926**, 509, 517). — Chloroplatinat $2C_{12}H_{20}N \cdot Cl + PtCl_4$. F: 228° (v. B., K., v. G.). Etwas löslich in heißem Wasser.

Benzoyl-[β-m-tolyl-äthylamin] $C_{16}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 1150). Blättchen (aus Äther + Petroläther), Prismen (aus Alkohol oder Alkohol + Ligroin). F: 72° (v. BRAUN, KARPF, v. GARN, *B.* **58**, 105; TITLEY, *Soc.* **1926**, 516). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (v. B., K., v. G.).

N-Phenyl-N'-[β-m-tolyl-äthyl]-thioharnstoff $C_{16}H_{18}N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. Blättchen (aus Alkohol + Petroläther), Nadeln (aus Alkohol). F: 87° (v. BRAUN, KARPF, v. GARN, *B.* **58**, 105), 86—87° (TITLEY, *Soc.* **1925**, 516).

N-[β-m-Tolyl-äthyl]-glycin $C_{11}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von β-m-Tolyl-äthylamin mit Chloressigsäure (J. D. RIEDEL, D.R.P. 423027; *C.* **1926** I, 1384; *Frdl.* **15**, 1712). Das Hydrochlorid entsteht beim Abdampfen des Äthylesters mit konz. Salzsäure (v. BRAUN, BLESSING, CAHN, *B.* **57**, 911). — $C_{11}H_{15}O_2N + HCl$. F: 212—214° (J. D. R.; v. B., B., C.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (v. B., B., C.).

N-[β-m-Tolyl-äthyl]-glycin-äthylester $C_{13}H_{19}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-m-Tolyl-äthylamin und Bromessigester in Äther (v. BRAUN, BLESSING, CAHN, *B.* **57**, 910). — Kp_{11}: 165—167°.

N - Benzolsulfonyl - N - [β - m - tolyl - äthyl] - glycin $C_{17}H_{19}O_4NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-[β-m-Tolyl-äthyl]-glycin und Benzolsulfochlorid in Natronlauge (v. BRAUN, BLESSING, CAHN, *B.* **57**, 911). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 105—106° (v. B., B., C.). — Gibt bei aufeinanderfolgender Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid in Nitrobenzol 2-Benzolsulfonyl-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (v. B., B., C.; J. D. RIEDEL, D.R.P. 423027; *C.* **1926** I, 3184; *Frdl.* **15**, 1712).

1-Chlormethyl-3-[β-amino-äthyl]-benzol, 3-Chlormethyl-β-phenäthylamin $C_9H_{12}NCl = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. — Hydrochlorid $C_9H_{12}NCl + HCl$. *B.* Beim Leiten von Chlorwasserstoff in eine siedende alkoholische Lösung von 3-Äthoxymethyl-β-phenäthylamin (v. BRAUN, REICH, *A.* **445**, 239). Zersetzt sich bei 177—180°. Löslich in Alkohol. — Pikrat. F: 172°.

Bis-[3-chlormethyl-β-phenäthyl]-amin $C_{18}H_{21}NCl_2 = (CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2NH$. — Hydrochlorid $C_{18}H_{21}NCl_2 + HCl$. *B.* Beim Leiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung von Bis-[3-äthoxymethyl-β-phenäthyl]-amin (v. BRAUN, REICH, *A.* **445**, 242). F: 220°.

N-Benzoyl-[3-chlormethyl-β-phenäthylamin] $C_{16}H_{16}ONCl = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 92° (v. BRAUN, REICH, *A.* **445**, 240). — Gibt mit Kaliumcyanid in wäßrigem Alkohol 3-[β-Benzamino-äthyl]-phenylessigsäure-nitril.

Benzoylderivat des Bis-[3-chlormethyl-β-phenäthyl]-amins $C_{25}H_{25}ONCl_2 = (CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CO \cdot C_6H_5$. F: 95° (v. BRAUN, REICH, *A.* **445**, 242).

13. ***1¹-Amino-1-methyl-4-äthyl-benzol, 4-Äthyl-benzylamin*** $C_9H_{13}N = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Hydrierung einer Lösung von 4-Äthyl-benzaldehyd in alkoh. Ammoniak in Gegenwart von Nickel unter Atmosphärendruck (MIGNONAC, *C. r.* **172**, 226). — $Kp_{10,5}$: 100—101°. — Gibt an der Luft ein Carbaminat (?), das sich in der Wärme leicht zersetzt.

Methyl-[4-äthyl-benzyl]-amin $C_{10}H_{15}N = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Äthylbenzylchlorid und überschüssigem Methylamin in Benzol bei 100° (v. BRAUN, ENGEL, *A.* **436**, 311). — Kp_{10}: 105°. — Gibt ein öliges Hydrochlorid.

Trimethyl-[4-äthyl-benzyl]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{21}ON = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Bromid. Bildung s. im folgenden Artikel. Äußerst hygroskopisch (v. BRAUN, ENGEL, *A.* **436**, 316). — Chloroplatinat $2C_{12}H_{20}NCl + PtCl_4$. F: 216°.

Methyl-[4-methyl-benzyl]-[4-äthyl-benzyl]-amin $C_{18}H_{23}N = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[4-methyl-benzyl]-amin und 4-Äthyl-benzylchlorid (v. BRAUN, ENGEL, *A.* **436**, 311). — Dickes Öl. Kp_9: 181°. — Liefert beim Erhitzen mit Bromcyan Methyl-[4-methyl-benzyl]-bis-[4-äthyl-benzyl]-ammoniumbromid (s. u.), Methyl-[4-methyl-benzyl]-cyanamid und nicht näher beschriebenes 4-Äthyl-benzylbromid, das sich mit Trimethylamin zu Trimethyl-[4-äthyl-benzyl]-ammoniumbromid (s. o.) umsetzt (v. B., E., *A.* **436**, 316). — Die Salze sind ölig.

Methyl - [4 - methyl - benzyl] - bis - [4 - äthyl - benzyl] - ammoniumhydroxyd $C_{27}H_{35}ON = (C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N(CH_3)(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot OH$. — Bromid $C_{27}H_{34}N \cdot Br$. Bildung s. im vorangehenden Artikel. F: 168° (v. BRAUN, ENGEL, *A.* **436**, 316).

Methyl-[4-äthyl-benzyl]-cyanamid $C_{11}H_{14}N_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CN$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen von Methyl-[4-äthyl-benzyl]-[4-phenyl-benzyl]-amin mit Bromcyan (v. BRAUN, ENGEL, *A.* **436**, 316). — Ist nicht näher beschrieben.

14. ***4[1]-Amino-1-methyl-4-äthyl-benzol, α-p-Tolyl-äthylamin*** $C_9H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$. Inaktive Form (E I 498). *Darst.* Durch Erhitzen von 4-Methyl-acetophenon mit Ammoniumformiat auf 150—185° und Kochen des entstandenen Formyl-[α-p-tolyl-äthylamins] mit konz. Salzsäure (INGERSOLL, *Org. Synth.* **17** [1937], 78; Coll. Vol. II [1943], 505).

15. ***4[2]-Amino-1-methyl-4-äthyl-benzol, β-p-Tolyl-äthylamin, 4-Methyl-β-phenäthylamin*** $C_9H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (H 1150). *B.* Zur Bildung durch Reduktion von p-Tolylacetonitril („p-Tolubenzylcyanid") mit Natrium und Alkohol vgl. TITLEY, *Soc.* **1926**, 518. Neben anderen Produkten bei der Reduktion von p-Phenylendiessigsäure-dinitril mit Natrium und siedendem Alkohol (T., *Soc.* **1926**, 513, 518). Durch Erhitzen von N-[β-p-Tolyl-äthyl]-phthalimid mit Salzsäure (v. BRAUN, WIRZ, *B.* **60**, 106). — *Darst.* Durch Hydrierung von p-Tolylacetonitril in Gegenwart von Raney-Nickel in methylalkoholischem Ammoniak bei 100—125° unter Druck (ROBINSON, SNYDER, *Org. Synth.* **23** [1943], 72). — Kp_{13}: 94—95° (T.); Kp_2: 71° (R., SN.). — Hydrochlorid $C_9H_{13}N + HCl$. Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol (T.). — Chloroplatinat. F: 234° (T.). — Pikrat $C_9H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 155° (T).

Methyl-[β-p-tolyl-äthyl]-amin $C_{10}H_{15}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Erhitzen von Piperonyliden-[β-p-tolyl-äthylamin] (Syst. Nr. 2742) mit Methyljodid im Rohr auf 100° (TITLEY, *Soc.* **1926**, 519). — Kp_{12}: 96°. — Hydrochlorid. Tafeln (aus Alkohol). F: 191°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Hydrojodid. F: 149°. — Pikrat $C_{10}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Tief orangefarbene Prismen (aus Alkohol). F: 135°.

Dimethyl-[β-p-tolyl-äthyl]-amin $C_{11}H_{17}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von p-Tolyl-thioessigsäure-dimethylamid in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure an einer besonders präparierten Bleikathode bei 20° (KINDLER, *Ar.* **1927**, 411). — Kp: 226,5°.

Trimethyl-[β-p-tolyl-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{21}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Jodid. F: 244° (TITLEY, *Soc.* **1926**, 513, 519). Schwer löslich in kaltem Alkohol. Gibt beim Kochen mit 25%iger methylalkoholischer Kalilauge 4-Methyl-styrol.

Benzoyl-[β-p-tolyl-äthylamin] $C_{16}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Prismen (aus Alkohol). F: 89° (TITLEY, *Soc.* **1926**, 519). Sehr leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

N-[β-p-Tolyl-äthyl]-glycin $C_{11}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. — Hydrochlorid. *B.* Beim Abdampfen des Äthylesters mit konz. Salzsäure (v. BRAUN, WIRZ, *B.* **60**, 106). F: 216°.

N-[β-p-Tolyl-äthyl]-glycin-äthylester $C_{13}H_{19}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-p-Tolyl-äthylamin und Bromessigester in Äther (v. BRAUN, WIRZ, *B.* **60**, 106). — Flüssigkeit. Kp_{21}: 176—177°.

N-Benzolsulfonyl-N-[β-p-tolyl-äthyl]-glycin $C_{17}H_{19}O_4NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus N-[β-p-Tolyl-äthyl]-glycin und Benzolsulfochlorid in Natronlauge (v. BRAUN, WIRZ, *B.* **60**, 106). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 89°. — Gibt bei aufeinanderfolgender Behandlung mit Phosphorpentachlorid und mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol 2-Benzolsulfonyl-7-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin.

1-Chlormethyl-4-[β-amino-äthyl]-benzol, 4-Chlormethyl-β-phenäthylamin $C_9H_{12}NCl = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende alkoholische Lösung von 4-Äthoxymethyl-β-phenäthylamin (v. BRAUN, REICH, *A.* **445**, 236). — Die freie Base verändert sich rasch. — Hydrochlorid $C_9H_{12}NCl + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bis 300° nicht. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Chloroplatinat. Ockergelbes Pulver. Bleibt bis 300° unverändert. — Pikrat $C_9H_{12}NCl + C_6H_3O_7N_3$. F: 145°. Leicht löslich in Alkohol.

Bis-[4-chlormethyl-β-phenäthyl]-amin $C_{18}H_{21}NCl_2 = (CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2NH$. — Hydrochlorid. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende alkoholische Lösung von Bis-[4-äthoxymethyl-β-phenäthyl]-amin (v. BRAUN, GOLL, METZ, *B.* **59**, 2420 Anm.). F: 253°.

N-Benzoyl-[4-chlormethyl-β-phenäthylamin] $C_{16}H_{16}ONCl = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 120—122° (v. BRAUN, GOLL, METZ, *B.* **59**, 2419).

16. ***5-Amino-1.2.4-trimethyl-benzol, 5-Amino-pseudocumol, 2.4.5-Trimethyl-anilin, Pseudocumidin*** $C_9H_{13}N$, s. nebenstehende Formel (H 1150; E I 499). F: 68° (SKITA, *B.* **58**, 1802). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1264,3 kcal/Mol (aus den Messungen von LEMOULT, *A. ch.* [8] **10**, 411 neu berechnet) (SWIETOSLAWSKI, POPOW, *J. Chim. phys.* **22**, 397). — Oxydation durch Luftsauerstoff in Gegenwart von Natriumeisen(II)- und Natriumeisen(III)-aquopentacyanid-Lösung: BAUDISCH, *B.* **62**, 2702. Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Platin in Essigsäure + Salzsäure bei 55° und 2 Atm.

[Strukturformel: Benzolring mit CH_3 oben, $\cdot CH_3$ rechts, $H_2N\cdot$ links, CH_3 unten]

Überdruck „cis-5-Amino-cis-1.2.4-trimethyl-cyclohexan" (S. 24) und geringere Mengen „cis-5-Amino-cis-trans-1.2.4-trimethyl-cyclohexan" (S. 24) (SKITA, *B.* **58**, 1798, 1803, 1806).

$C_9H_{13}N + 4\,HF$. Krystalle (aus wäßr. Fluorwasserstoffsäure) (BERLINER, HANN, *J. phys. Chem.* **32**, 1145). — Salz des 2.4.6-Trinitro-m-kresols $C_9H_{13}N + 2\,C_7H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 183° (Zers.) (DATTA, MISRA, BARDHAN, *Am. Soc.* **45**, 2432). Explodiert beim Eintragen in ein auf 477° erhitztes Reagenzrohr. — Benzolsulfonat $C_9H_{13}N + C_6H_6O_3S$. Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 217° (korr.) (KEYWORTH, *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 342 T; *C.* **1925** I, 486). 100 g gesättigte wäßrige Lösung enthalten bei 16° 2,03 g. — α-Naphthalinsulfonat $C_9H_{13}N + C_{10}H_8O_3S$. F: 198° (korr.) (FORSTER, K., *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 302 T; *C.* **1924** II, 2582). 100 g gesättigte wäßrige Lösung enthalten bei 14° 0,19 g; schwer löslich in Alkohol. — β-Naphthalinsulfonat $C_9H_{13}N + C_{10}H_8O_3S$. Nadeln (aus Wasser). F: 236° (F., K., *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 302 T; *C.* **1924** II, 2582). 100 g gesättigte wäßrige Lösung enthalten bei 10° 0,05 g; sehr schwer löslich in Alkohol. — Neutrales Salz der Naphthalin-disulfonsäure-(2.6). Krystalle (aus Wasser). Schmilzt nicht unterhalb 360° (F., K., *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 167 T; *C.* **1924** II, 648). 100 g gesättigte wäßrige Lösung enthalten bei 15° 0,09 g. — Neutrales Salz der Naphthalin-disulfonsäure-(2.7). Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 329—330° (korr.) (F., K., *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 167 T; *C.* **1924** II 648). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Salz der Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) $C_9H_{13}N + C_{10}H_8O_4S$. Krystalle. F: 227—228° (korr.) (F., WATSON, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 224 T; *C.* **1927** II, 928). 100 g 1%ige Essigsäure lösen bei 17° 0,2 g. — Salz der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) $C_9H_{13}N + C_{10}H_8O_4S$. Nadeln. F: 226,7° (korr.) (F., K., *J. Soc. chem. Ind.* **46** [1927], 29 T). Bei 17° lösen sich 0,22 g in 100 g Wasser. — Salz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) $2\,C_9H_{13}N + C_{10}H_8O_7S_2$. Nadeln. F: 301° (korr.) (F., K., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 29 T). Bei 18° lösen sich 0,28 g in 100 g Wasser. — Salz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) $2\,C_9H_{13}N + C_{10}H_8O_7S_2$. Nadeln. F: 300—303° (korr.) (F., K., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 29 T). Bei 23° lösen sich 0,53 g in 100 g Wasser.

[2.4-Dinitro-benzyliden]-pseudocumidin, 2.4-Dinitro-benzaldehyd-[2.4.5-trimethyl-anil] $C_{16}H_{15}O_4N_3 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot N{:}CH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus Pseudocumidin und 2.4-Dinitro-benzaldehyd in Eisessig auf dem Wasserbad (LOWY, WESCOTT, *Am. Soc.* **42**, 854). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 186,5°. Leicht löslich in Benzol, Aceton, Chloroform und Eisessig, schwer löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

5-Jod-vanillin-[2.4.5-trimethyl-anil] $C_{17}H_{18}O_2NI = (CH_3)_3C_6H_2\cdot N{:}CH\cdot C_6H_2I(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Jod-vanillin und Pseudocumidin in Alkohol (HANN, *J. Washington Acad.* **14**, 85; *C.* **1924** I, 2110). — Schokoladenbraunes Pulver, das bei kräftigem Reiben in eine gelbe Form übergeht. F: 165° (bei langsamem Erhitzen). Löslich in organischen Lösungsmitteln.

5-Acetamino-pseudocumol, Acetpseudocumidid $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_3C_6H_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 1153; E I 500). Liefert bei der Einw. von Peressigsäure 5-Nitro-1.2.4-trimethyl-benzol (BIGIAVI, *R. A. L.* [6] **5**, 587).

5-Benzamino-pseudocumol, Benzpseudocumidid $C_{16}H_{17}ON = (CH_3)_3C_6H_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (H 1154). F: 171° (SKITA, *B.* **58**, 1802).

2.4.5-Trimethyl-phenylthioharnstoff $C_{10}H_{14}N_2S = (CH_3)_3C_6H_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von 2.4.5-Trimethyl-phenylsenföl mit alkoholischem oder wäßrig-alkoholischem Ammoniak (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1705; D., HUNTER, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 84 T; *C.* **1926** I, 3139). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 167,5—168° (korr.) (D., G.).

N.N'-Bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{19}H_{24}N_2S = [(CH_3)_3C_6H_2\cdot NH]_2CS$. *B.* Man kocht 2 Mol Pseudocumidin mit 1 Mol Thiophosgen in wäßr. Suspension, bis sich kein Thiophosgen mehr im Kühler kondensiert, versetzt mit 1 Mol Kaliumcarbonat und kocht nochmals 1 Stde. (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1703, 1705). Aus 2.4.5-Trimethyl-phenylsenföl und Pseudocumidin in siedendem Alkohol (D., HUNTER, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 84 T; *C.* **1926** I, 3139). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 145,5—146,5° (korr.) (D., G.). — Verhalten als Vulkanisationsbeschleuniger: NAUNTON, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 380 T; *C.* **1927** I, 368.

2.4.5-Trimethyl-phenylisothiocyanat, 2.4.5-Trimethyl-phenylsenföl $C_{10}H_{11}NS = (CH_3)_3C_6H_2\cdot N{:}CS$. *B.* Durch Einw. einer wäßr. Suspension von 1 Mol Thiophosgen auf Pseudocumidin (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1705) oder auf eine Lösung von Pseudocumidin in Chloroform (D., HUNTER, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 84 T; *C.* **1926** I, 3139). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 22° bis 23° (D., G.; D., H.). Sehr leicht löslich in Alkohol.

Diglykolsäure-monopseudocumidid $C_{13}H_{17}O_4N = (CH_3)_3C_6H_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Diglykolsäureanhydrid und Pseudocumidin in Chloroform (ANSCHÜTZ, JAEGER, *B.* **55**, 673). — Nadeln (aus Wasser). F: 133—135°.

Propiophenon-carbonsäure-(2)-pseudocumidid $C_{19}H_{21}O_2N = (CH_3)_3C_6H_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_2H_5$. Vgl. 2-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-3-oxy-3-äthyl-phthalimidin, E I **21**, 458.

3-Nitro-5-salicylidenamino-1.2.4-trimethyl-benzol, Salicylaldehyd-[3-nitro-2.4.5-trimethyl-anil] $C_{16}H_{16}O_3N_2$, Formel I. *B.* Aus 3-Nitro-5-amino-1.2.4-trimethyl-benzol (E I 501) und Salicylaldehyd (GALLAGHER, *Bl.* [4] **29**, 689). — Hellgelbe Nadeln. F: 120°. Ist nicht phototrop.

17. ***6-Amino-1.2.4-trimethyl-benzol, 6-Amino-pseudocumol, 2.3.5-Trimethyl-anilin*** $C_9H_{13}N$, Formel II (H 1159; E I 502). Gibt bei der Oxydation mit Bleidioxyd und Eisessig in Äther „Cumylcumochinondiimid" (s. u.) und 2.3.5.2′.3′.5′-Hexamethyl-azobenzol (Syst. Nr. 2099) (GOLDSCHMIDT, *B.* **53**, 39). Bei der Einw. von unterchloriger Säure in Äther bei —70° bis —80° entsteht 6-Dichloramino-1.2.4-trimethyl-benzol (G., STROHMENGER, *B.* **55**, 2463). Beim Schütteln einer äther. Lösung von 6-Amino-1.2.4-trimethyl-benzol und Triphenylhydrazin mit Bleidioxyd und Eisessig bildet sich Benzochinon-(1.4)-[2.3.5-trimethyl-anil]-diphenylhydrazon $(CH_3)_3C_6H_2\cdot N{:}C_6H_4{:}N\cdot N(C_6H_5)_2$ (Syst. Nr. 1969) (G., *B.* **53**, 60).

I. $HO\cdot C_6H_4\cdot CH{:}N\cdot$ [Ring mit CH_3, CH_3, NO_2, CH_3]   II. $H_2N\cdot$ [Ring mit CH_3, CH_3, CH_3]   III. $HN{:}$[Ring mit H_3C, CH_3, CH_3]$:N\cdot$[Ring mit H_3C, CH_3, CH_3]$\cdot X$

2.3.5-Trimethyl-benzochinon-(1.4)-imid-(1)-[2.3.5-trimethyl-anil]-(4), „Cumylcumochinondiimid" $C_{18}H_{22}N_2$, Formel III (X = H). *B.* Neben 2.3.5.2′.3′.5′-Hexamethyl-azobenzol beim Behandeln von 2.3.5-Trimethyl-anilin mit Bleidioxyd und Eisessig in Äther; Isolierung erfolgt durch Reduktion (s. u.), Abscheidung des Reduktionsprodukts als Oxalat und Rückoxydation mit Bleidioxyd in Petroläther (GOLDSCHMIDT, *B.* **53**, 39, 40). — Krystalle (aus Ligroin). F: 103°. — Die Lösung in Äther wird auf Zusatz von wenig äther. Salzsäure kornblumenblau; überschüssige Säure bewirkt Spaltung in 2.3.5-Trimethyl-anilin und 2.3.5-Trimethyl-benzochinon-(1.4). Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in Äther 4′-Amino-2.3.5.2′.3′.6′-hexamethyl-diphenylamin (Syst. Nr. 1780).

6-Dichloramino-1.2.4-trimethyl-benzol, N.N-Dichlor-2.3.5-trimethyl-anilin $C_9H_{11}NCl_2 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot NCl_2$. *B.* Durch Behandlung von 2.3.5-Trimethyl-anilin mit unterchloriger Säure in Äther bei —70° bis —80° (GOLDSCHMIDT, STROHMENGER, *B.* **55**, 2451, 2463). — Nur in Lösung erhalten. Die äther. Lösung gibt beim Eintragen in wäßrig-alkoholische Kaliumjodid-Lösung bei —30° 4(?)-Chlor-2.3.5-trimethyl-anilin, „Chlorcumylcumochinondiimid" (s. u.) und 4.4′(?)-Dichlor-2.3.5.2′.3′.5′-hexamethyl-azobenzol.

3(?)-Chlor-6-amino-1.2.4-trimethyl-benzol, 4(?)-Chlor-2.3.5-trimethyl-anilin $C_9H_{12}NCl$, Formel IV. *B.* Neben anderen Produkten beim Eintragen einer äther. Lösung von 6-Dichloramino-1.2.4-trimethyl-benzol in wäßrig-alkoholische Kaliumjodid-Lösung bei —30° (GOLDSCHMIDT, STROHMENGER, *B.* **55**, 2454, 2463). — Nadeln (aus Petroläther). F: 110,5—111°. Schwer löslich in kaltem Petroläther, leicht in anderen Lösungsmitteln.

„Chlorcumylcumochinondiimid" $C_{18}H_{21}N_2Cl$, Formel III (X = Cl) (?). *B.* Neben anderen Produkten beim Eintragen einer äther. Lösung von 6-Dichloramino-1.2.4-trimethyl-benzol in wäßrig-alkoholische Kaliumjodid-Lösung bei —30°; Isolierung erfolgt durch Reduktion, Abscheidung des Reduktionsprodukts als Oxalat und Rückoxydation mit Bleidioxyd in Äther + Petroläther (GOLDSCHMIDT, STROHMENGER, *B.* **55**, 2454, 2463, 2465). — Dunkelrote Prismen (aus Petroläther). F: 113—116°. Leicht löslich in siedendem Petroläther, löslich in Alkohol. Konzentrierte Lösungen sind tiefrot, verd. Lösungen orangerot. — Wird durch Säuren zunächst blauviolett gefärbt, beim Aufbewahren in 4(?)-Chlor-2.3.5-trimethyl-anilin und 2.3.5-Trimethyl-benzochinon-(1.4) gespalten.

IV. $H_2N\cdot$ [Ring mit CH_3, CH_3, Cl, CH_3] (?)   V. [Ring mit $CH_2\cdot NH_2$, CH_3, CH_3]   VI. $CH_3\cdot$ [Ring mit CH_3, NH_2, CH_3]

18. ***1¹-Amino-1.2.4-trimethyl-benzol, 1¹-Amino-pseudocumol, 2.4-Dimethyl-benzylamin*** $C_9H_{13}N$, Formel V (H 1159; E I 502). *B.* Durch aufeinanderfolgende Verseifung von N-[2.4-Dimethyl-benzyl]-phthalimid mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge in der Kälte und mit 25%iger Salzsäure auf dem Wasserbad (I. G. Farbenind., D.R.P. 442774; *C.* **1927** II, 505; *Frdl.* **15**, 1700).

19. ***2-Amino-1.3.5-trimethyl-benzol, 2-Amino-mesitylen, 2.4.6-Trimethyl-anilin, Mesidin*** $C_9H_{13}N$, Formel VI (H 1160; E I 503). *B.* und *Darst.* Bei der Darstellung durch Erhitzen von Trimethylphenylammoniumjodid (vgl. H 1160) erhitzt man im Lauf

einer Stunde auf 200°, anschließend im Lauf von 3 Stdn. auf 260° und hält weitere 4 Stdn. auf 290—300°; Ausbeute ca. 25% der Theorie (INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* **125**, 172). Mesidin entsteht aus asymm. m-Xylidin durch 2—3-stdg. Einw. von 1 Mol Methyljodid unter Kühlung und 1-stdg. Erhitzen des Reaktionsprodukts im Rohr auf 260° (PORTER, THURBER, *Am. Soc.* **43**, 1197). — F: —4,9° (O'CONNOR, *Soc.* **125**, 1426). Ist mit überhitztem Wasserdampf flüchtig (K. H. MEYER, TOCHTERMANN, *B.* **54**, 2285). Schmelzdiagramm des Systems mit Essigsäure s. u. beim Acetat. — Mesidin gibt bei der Oxydation mit Sulfomonopersäure (BAMBERGER, RISING, *B.* **33** [1900], 3632) oder mit Ammoniumpersulfat bei schwach alkalischer Reaktion (INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* **125**, 173) 2-Nitroso-mesitylen. — Acetat $C_9H_{13}N + C_2H_4O_2$. F: 18,9° (O'CONNOR, *Soc.* **125**, 1426). Tritt im binären System Mesidin-Essigsäure als feste Phase auf; bildet Eutektika mit Mesidin (E: —9,6°; 90,6 Mol-% Mesidin) und mit Essigsäure (E: —9,3°; 18,3 Mol-% Mesidin).

2-Acetamino-mesitylen, Acetmesidid $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 1161). *B.* Durch Einw. von Acetanhydrid auf Mesidin in alkal. Lösung (INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* **125**, 173) oder in siedendem Benzol (DADSWELL, KENNER, *Soc.* **1927**, 1104). — F: 219—220° (BAMBERGER, *B.* **59**, 427), 210—212° (I., P.). — $C_{11}H_{15}ON + HBr$. Prismen (D., K.).

2.4.6-Trimethyl-phenylthioharnstoff, Mesitylthioharnstoff $C_{10}H_{14}N_2S = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ (H 1162). *B.* Beim Kochen von 2.4.6-Trimethyl-phenylsenföl (vgl. H 1162) mit alkoholischem oder wäßrig-alkoholischem Ammoniak (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1705; D., HUNTER, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 85 T; *C.* **1926** I, 3139). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 220° (korr.).

N.N'-Bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-thioharnstoff, N.N'-Dimesityl-thioharnstoff $C_{19}H_{24}N_2S = [(CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH]_2CS$ (H 1162). *B.* Entsteht analog N.N'-Bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-thioharnstoff (S. 630) aus 2 Mol Mesidin und 1 Mol Thiophosgen in siedendem Wasser (DYSON, GEORGE, *Soc.* 125, 1703, 1705). — Prismen (aus Alkohol). F: 195° (korr.).

2.4.6-Trimethyl-phenylisothiocyanat, 2.4.6-Trimethyl-phenylsenföl, Mesitylsenföl $C_{10}H_{11}NS = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot N:CS$ (H 1162). *B.* Durch Umsetzung von in Chloroform gelöstem Mesidin mit einer wäßr. Suspension von 1 Mol Thiophosgen unter Rühren (DYSON, HUNTER, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 85 T; *C.* **1926** I, 3139; vgl. D., GEORGE, *Soc.* **125**, 1705). — Riecht angenehm blütenartig (D., G.; D., H.). Verwendung in der Riechstoffindustrie: DYSON, *Perfum. essent. Oil Rec.* **20**, 3; *C.* **1929** I, 2249.

p-Toluolsulfonsäure-[2.4.6-trimethyl-anilid], p-Toluolsulfonsäure-mesidid $C_{16}H_{19}O_2NS = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von Mesidinhydrochlorid mit p-Toluolsulfochlorid und Pyridin auf dem Wasserbad (BATTEGAY, KERN, *Bl.* [4] **41**, 1340). — Krystalle (aus Alkohol). F: 169—170°. Löslich in Nitrobenzol, schwer löslich in den meisten übrigen organischen Lösungsmitteln.

p-Toluolsulfonsäure-[N-nitroso-mesidid] $C_{16}H_{18}O_3N_2S = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot N(NO) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Stickstofftetroxyd N_2O_4 auf p-Toluolsulfonsäure-mesidid in Tetrachlorkohlenstoff in der Kälte (BATTEGAY, KERN, *Bl.* [4] **41**, 1340). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 121—122°. Sehr leicht löslich in Tetrachlorkohlenstoff und Benzol, schwerer in Alkohol. — Gibt die Liebermannsche Nitrosoreaktion. Beim Kochen mit Alkohol wird die Ausgangsverbindung zurückerhalten.

4-Nitro-2-amino-1.3.5-trimethyl-benzol, 4-Nitro-2-amino-mesitylen, Nitromesidin $C_9H_{12}O_2N_2$, Formel I (H 1162). Darstellung aus 2.4-Dinitro-mesitylen durch Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Ammoniumsulfid-Lösung auf 110—115° (vgl. KÜSTER, STALLBERG, *A.* **278**, 214; H 1162): MOYER, ADAMS, *Am. Soc.* **51**, 637; durch Erhitzen mit gelbem Schwefelammonium und absol. Alkohol auf 160—180°: DYSON, HUNTER, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 84 T; *C.* **1926** I, 3139; durch Kochen mit Natriumsulfid und Schwefel in Wasser: MORGAN, DAVIES, *Soc.* **123**, 231. — Läßt sich leicht diazotieren (MOR., DA.).

3-Nitro-2.4.6-trimethyl-phenylthioharnstoff $C_{10}H_{13}O_2N_3S = (CH_3)_3C_6H(NO_2) \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen von 3-Nitro-2.4.6-trimethyl-phenylsenföl mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1707). — Fast farblose Nadeln. F: 199° (korr.).

N.N'-Bis-[3-nitro-2.4.6-trimethyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{19}H_{22}O_4N_4S = [(CH_3)_3C_6H(NO_2) \cdot NH]_2CS$. *B.* Entsteht analog N.N'-Bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-thioharnstoff (S. 630) aus 2 Mol 4-Nitro-2-amino-mesitylen und 1 Mol Thiophosgen in siedendem Wasser (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1703, 1707). — Gelbliches Krystallpulver. F: 244° (korr.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

3-Nitro-2.4.6-trimethyl-phenylsenföl $C_{10}H_{10}O_2N_2S = (CH_3)_3C_6H(NO_2) \cdot N:CS$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen 4-Nitro-2-amino-mesitylen und Thiophosgen in Wasser (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1707). — Gelbliche Krystalle. F: 74—75° (korr.).

6-Nitro-4-azido-2-amino-1.3.5-trimethyl-benzol, 6-Nitro-4-azido-2-amino-mesitylen $C_9H_{11}O_2N_5$, Formel II. *B.* Beim Eintragen von Natriumazid in eine Lösung von 6-Nitro-2-amino-mesitylen-diazoniumchlorid-(4) (MORGAN, DAVIES, *Soc.* **123**, 235). — Hellgelbe Krystalle (aus Petroläther). F: 83—84°. Löslich in organischen Lösungsmitteln. Schwer löslich in Salzsäure. — Läßt sich diazotieren; die Diazoverbindung gibt mit β-Naphthol einen braunen Azofarbstoff.

I. CH_3; NH_2; CH_3; CH_3; NO_2 II. CH_3; O_2N; NH_2; CH_3; CH_3; N_3 III. CH_3; N_3; NH_2; CH_3; CH_3; N_3

4.6-Diazido-2-amino-1.3.5-trimethyl-benzol, 4.6-Diazido-2-amino-mesitylen $C_9H_{11}N_7$, Formel III. *B.* Man versetzt eine salzsaure Lösung von 2.4.6-Triamino-mesitylen bei —5° mit 2 Mol Natriumazid und 3 Mol Natriumnitrit, fügt nochmals 2 Mol Natriumazid zu und läßt 1 Stde. stehen (MORGAN, DAVIES, *Soc.* **123**, 237). — Nadeln (aus Petroläther). F: 68°. Schwer löslich in Salzsäure. — Zersetzt sich beim Erhitzen rasch. Wird durch konz. Schwefelsäure unter Entwicklung von Stickstoff zersetzt. Ist diazotierbar. [OSTERTAG]

5. Amine $C_{10}H_{15}N$.

1. ***2-Amino-1-butyl-benzol, 2-Butyl-anilin, 1-[2-Amino-phenyl]-butan*** $C_{10}H_{15}N = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-1-butyl-benzol mit Zinkstaub oder Zinn in Salzsäure (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **117**, 116; READ, MULLIN, *Am. Soc.* **50**, 1764). — Öl von unangenehmem, an Anilin erinnerndem Geruch (REILLY, H.). Kp_{12}: 122—125°; D_4^{20}: 0,953; mit Wasserdampf schwer flüchtig (READ, M.). — $C_{10}H_{15}N + HCl$. Schuppen (aus Benzol). F: 137° (READ, M.).

2-Acetamino-1-butyl-benzol $C_{12}H_{17}ON = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Nadeln (aus wäßr. Methanol). F: 100° (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **117**, 106, 116).

2. ***3-Amino-1-butyl-benzol, 3-Butyl-anilin, 1-[3-Amino-phenyl]-butan*** $C_{10}H_{15}N = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-1-butyl-benzol mit Zinn und Salzsäure (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **117**, 119; READ, MULLIN, *Am. Soc.* **50**, 1765). — Öl von angenehmem Geruch (REILLY, H.). Kp_{18}: 133° (READ, M.). — Hydrochlorid. Nadeln (REILLY, H.).

3-Acetamino-1-butyl-benzol $C_{12}H_{17}ON = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Öl, das beim Aufbewahren im Exsiccator zu einer glasartigen Masse erstarrt (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **117**, 119).

3-Benzamino-1-butyl-benzol $C_{17}H_{19}ON = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 68° (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **117**, 119), 67—68° (READ, MULLIN, *Am. Soc.* **50**, 1765).

3. ***4-Amino-1-butyl-benzol, 4-Butyl-anilin, 1-[4-Amino-phenyl]-butan*** $C_{10}H_{15}N = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ (E I 503). *B.* Als Hauptprodukt bei 24-stdg. Erhitzen von Butylalkohol mit Anilin und Zinkchlorid auf 230—240° (vgl. E I 503) (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **117**, 110, 123). Neben wenig Anilin bei 18-stdg. Erhitzen von Butylanilin-hydrochlorid auf 230—235° oder neben anderen Produkten bei mehrstündigem Erhitzen von Butylanilin mit Zinkchlorid, Kobaltchlorid oder anderen Salzen auf Temperaturen über 200° (HICKINBOTTOM, *Soc.* **1927**, 66; vgl. a. REILLY, H., *Soc.* **117**, 104, 125). Durch Reduktion von 4-Nitro-1-butyl-benzol mit Zinn und Salzsäure (READ, MULLIN, *Am. Soc.* **50**, 1764). — Kp_{14}: 133—134°; D_4^{20}: 0,945; mit Wasserdampf schwer flüchtig (READ, M.). — Gibt beim Behandeln mit der berechneten Menge Salpetersäure in einem großen Überschuß konz. Schwefelsäure bei —5° bis +5° 2-Nitro-4-amino-1-butyl-benzol (REILLY, H.). — Salze und additionelle Verbindungen: REILLY, H., *Soc.* **117**, 111, 127. — $C_{10}H_{15}N + HCl$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Salzsäure. — $C_{10}H_{15}N + HBr$. Tafeln (aus Bromwasserstoffsäure). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_{10}H_{15}N + H_2SO_4$. Krystalle (aus feuchtem Äther oder aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser. — $2C_{10}H_{15}N + ZnCl_2$. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Verbindung mit Cadmiumchlorid. Krystalle (aus Methanol). Wird durch siedendes Wasser hydrolysiert. — $2C_{10}H_{15}N + CoCl_2$. Blaues Krystallpulver (aus Methanol). Wird durch Wasser in der Kälte langsam, schneller beim Erwärmen, zersetzt. — $2C_{10}H_{15}N + H_2PtCl_6$. Nadeln (aus absol. Methanol). F: 200—202° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

4-Methylamino-1-butyl-benzol, N-Methyl-4-butyl-anilin $C_{11}H_{17}N = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Amino-1-butyl-benzol mit Methyljodid (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **117**, 131). — Öl. Kp_{760}: 262—265°.

4-Äthylamino-1-butyl-benzol, N-Äthyl-4-butyl-anilin $C_{12}H_{19}N = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_2H_5$. Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{762}: 270—272° (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* 117, 132).

4-Butylamino-1-butyl-benzol, N.4-Dibutyl-anilin $C_{14}H_{23}N = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Produkten bei längerem Erhitzen von Butylalkohol mit Anilin in Gegenwart von Zinkchlorid auf 230—240° (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* 117, 110, 124). — Siedet zwischen 275° und 290°.

4-Acetamino-1-butyl-benzol $C_{12}H_{17}ON = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylierung von 4-Amino-1-butyl-benzol mit Eisessig (READ, MULLIN, *Am. Soc.* 50, 1764) oder Acetanhydrid (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* 117, 111). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther), Tafeln (aus Alkohol). F: 105° (REILLY, H.), 104° (READ, M.). — Gibt beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig bei —5° bis +5° 3-Nitro-4-acetamino-1-butyl-benzol (REILLY, H.; vgl. a. READ, M.).

4-Benzamino-1-butyl-benzol $C_{17}H_{19}ON = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 126° (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* 117, 106, 111).

N-Phenyl-N'-[4-butyl-phenyl]-harnstoff $C_{17}H_{20}ON_2 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Behandeln von 4-Amino-1-butyl-benzol mit Phenylisocyanat in Petroläther (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* 117, 112). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 160°. Löslich in Äther, Aceton, Äthylacetat und Eisessig, schwer löslich in Petroläther und Wasser.

4-Benzolsulfamino-1-butyl-benzol $C_{16}H_{19}O_2NS = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. F: 78° (HICKINBOTTOM, *Soc.* 1927, 66).

4-Methylnitrosamino-1-butyl-benzol, Methyl-[4-butyl-phenyl]-nitrosamin $C_{11}H_{16}ON_2 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot C_6H_4\cdot N(NO)\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von salpetriger Säure auf 4-Methylamino-1-butyl-benzol (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* 117, 132). — Blaßgelbes Öl. — Gibt beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure in Eisessig, zuletzt auf dem Wasserbad, x-Dinitro-4-methylnitramino-1-butyl-benzol.

4-Äthylnitrosamino-1-butyl-benzol, Äthyl-[4-butyl-phenyl]-nitrosamin $C_{12}H_{18}ON_2 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot C_6H_4\cdot N(NO)\cdot C_2H_5$. Gelbes Öl (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* 117, 132).

4-Butylnitrosamino-1-butyl-benzol, Butyl-[4-butyl-phenyl]-nitrosamin $C_{14}H_{22}ON_2 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot C_6H_4\cdot N(NO)\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von salpetriger Säure auf 4-Butylamino-1-butyl-benzol in verd. Salzsäure (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* 117, 124). — Gelbrotes, angenehm riechendes Öl. Mit Wasserdampf flüchtig.

2-Nitro-4-amino-1-butyl-benzol, 3-Nitro-4-butyl-anilin $C_{10}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 4-Amino-1-butyl-benzol mit der berechneten Menge Salpetersäure in einem großen Überschuß von konz. Schwefelsäure bei —5° bis +5° (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* 117, 115). — Goldgelbe Schuppen (aus Leichtbenzin). F: 52°. Leicht löslich in Äther. — $C_{10}H_{14}O_2N_2 + HCl$. Nadeln (aus absol. Methanol). Wird beim Erhitzen gelb und schmilzt zwischen 190° und 195° unter vorheriger Dunkelfärbung. — $C_{10}H_{14}O_2N_2 + H_2SO_4$. Tafeln (aus schwefelsäurehaltigem Alkohol). Schwer löslich in verd. Schwefelsäure. Wird durch Wasser hydrolysiert.

NO_2
$CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot\langle\;\rangle\cdot NH_2$

3-Nitro-4-amino-1-butyl-benzol, 2-Nitro-4-butyl-anilin $C_{10}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Hydrolyse von 3-Nitro-4-acetamino-1-butyl-benzol mit siedender alkoholischer Salzsäure (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* 117, 117) oder mit alkoh. Kalilauge (READ, MULLIN, *Am. Soc.* 50, 1765). — Rötlichgelbe Nadeln. F: ca. 13° (REILLY, H.). — Hydrochlorid. Tafeln (aus Alkohol + Äther). Wird durch Wasser hydrolysiert (REILLY, H.).

NO_2
$CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot\langle\;\rangle\cdot NH_2$

3-Nitro-4-acetamino-1-butyl-benzol $C_{12}H_{16}O_3N_2 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 4-Acetamino-1-butyl-benzol mit Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig bei —5° bis +5° (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* 117, 117; vgl. a. READ, MULLIN, *Am. Soc.* 50, 1764). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 76° (REILLY, H.). Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Petroläther (REILLY, H.).

x-Dinitro-4-methylnitramino-1-butyl-benzol $C_{11}H_{14}O_6N_4 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot N(CH_3)\cdot NO_2$. *B.* Beim Behandeln von 4-Methylnitrosamino-1-butyl-benzol mit rauchender Salpetersäure in Eisessig, zuletzt auf dem Wasserbad (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* 117, 132). — Blaßgelbe Tafeln (aus Eisessig). F: 86°.

4. ***1[1]-Amino-1-butyl-benzol, 1-Amino-1-phenyl-butan, α-Phenyl-butylamin*** $C_{10}H_{15}N = C_6H_5\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ (H 1165; E I 503). *B.* In 90%iger Ausbeute bei der Reduktion von Butyrophenon-oxim mit Natrium in absol. Alkohol (vgl. E I 503) (BILLON, *C. r.* 182, 472; *A. ch.* [10] 7, 347). — Kp_{760}: 220°; Kp_{14}: 102°. — $C_{10}H_{15}N + HCl$. F: 265°.

1-Methylamino-1-phenyl-butan, Methyl-[α-phenyl-butyl]-amin $C_{11}H_{17}N$ = $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Brom-1-phenyl-butan und Methylamin in Methanol (LA FORGE, *Am. Soc.* **50**, 2474). — Kp_{765}: 220°; Kp_{33}: 117—118°. Unlöslich in Wasser.

4-Chlor-1-amino-1-phenyl-butan, δ-Chlor-α-phenyl-butylamin $C_{10}H_{14}NCl = C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von 1-Amino-4-p-tolyloxy-1-phenyl-butan-hydrochlorid mit bei 0° gesättigter Salzsäure im Rohr (LA FORGE, *Am. Soc.* **50**, 2476). — $C_{10}H_{14}NCl + HCl$. Krystalle (aus Wasser). Schmilzt zwischen 200° und 205° (Zers.). Liefert bei Einw. von konz. Kalilauge 2-Phenyl-pyrrolidin (Syst. Nr. 3063).

5. ***1^4-Amino-1-butyl-benzol, 4-Amino-1-phenyl-butan, δ-Phenyl-butylamin*** $C_{10}H_{15}N = C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot NH_2$ (E I 504). *B.* Durch Verseifen von 4-Benzamino-1-phenyl-butan (E I 12, 504) mit Salzsäure im Rohr bei 120° (v. BRAUN, LEMBKE, *B.* **55**, 3534). — Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b in Wasser bei 25°: $2{,}48 \times 10^{-4}$ (potentiometrisch bestimmt) (CAROTHERS, BICKFORD, HURWITZ, *Am. Soc.* **49**, 2908). — $C_{10}H_{15}N + HCl$. Blättchen. F: 159° (v. B., L.). — $2\,C_{10}H_{15}N + H_2PtCl_6$. F: 206° (v. B., L.).

N-[δ-Phenyl-butyl]-glycin $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Eindampfen des Äthylesters (s. u.) mit Salzsäure (v. BRAUN, BAYER, *B.* **60**, 1259). — $C_{12}H_{17}O_2N + HCl$. Blättchen (aus Alkohol). F: 220°.

N-[δ-Phenyl-butyl]-glycin-äthylester $C_{14}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Amino-1-phenyl-butan und Bromessigsäure-äthylester in Benzol, zunächst in der Kälte, dann auf dem Wasserbad (v. BRAUN, BAYER, *B.* **60**, 1259). — Schwach basisch riechendes Öl. Kp_{16}: 188—194°. — Hydrochlorid. Sehr hygroskopisch. — Pikrat. Öl.

N-Benzolsulfonyl-N-[δ-phenyl-butyl]-glycin $C_{18}H_{21}O_4NS = C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus N-[δ-Phenyl-butyl]-glycin und Benzolsulfochlorid in alkal. Lösung (v. BRAUN, BAYER, *B.* **60**, 1259). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 95°. — Liefert beim Schütteln mit Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid in Nitrobenzol oder besser mit Phosphorpentoxyd in Benzol in der Kälte und folgenden Erhitzen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure im Rohr auf 130—140° in geringer Menge 1.2-Benzo-4-aza-cycloocten-(1) (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 3064) und 4-Amino-1-phenyl-butan.

$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$
CH_2 — NH > CH_2

6. ***4-Amino-1-sek.-butyl-benzol, 2-[4-Amino-phenyl]-butan, 4-sek.-Butyl-anilin*** $C_{10}H_{15}N = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

a) ***Inaktives 4-Amino-1-sek.-butyl-benzol, dl-4-sek.-Butyl-anilin*** $C_{10}H_{15}N = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-1-sek.-butyl-benzol mit Zinn und konz. Salzsäure (GLATTFELD, WERTHEIM, *Am. Soc.* **43**, 2684; HARRISON, KENYON, SHEPHERD, *Soc.* **1926**, 660). Neben anderen Produkten bei 60-stdg. Erhitzen von dl-sek.-Butylalkohol mit Anilin in Gegenwart von Zinkchlorid im Rohr auf 180° (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* 117, 119). — Kp_{762}: 238° (R., HI.); Kp_{15}: 118° (HA., K., SH.); Kp_{11}: 112° (G., W.). D_4^{15}: 0,949 (HA., K., SH.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (G., W.). — Verfärbt sich beim Aufbewahren von Blaßgelb nach Dunkelrot (R., HI.). Mit Chromschwefelsäure entsteht eine schmutziggrüne Färbung, die beim Verdünnen erst purpurfarben, dann weinrot wird (R., HI.). — Hydrochlorid $C_{10}H_{15}N + HCl$ (R., HI.). — Sulfat. Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser (R., HI.). — [d-Campher]-β-sulfonat. Rötlichgelbes Pulver. F: 119—120° (G., W.). $[\alpha]_D$: $+26{,}0 \pm 0{,}2°$ (Chloroform; c = 1 bis 4) (G., W.).

Acetylderivat $C_{12}H_{17}ON = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Acetylchlorid auf dl-4-sek.-Butyl-anilin (GLATTFELD, WERTHEIM, *Am. Soc.* **43**, 2684). In geringer Menge bei der Kondensation von Acetanilid mit sek.-Butylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid (G., W., *Am. Soc.* **43**, 2684). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 125—126° (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc* **117**, 120; G., W.), 123° (HARRISON, KENYON, SHEPHERD, *Soc.* **1926**, 660). Löslich in Aceton, Äther und Äthylacetat, schwer löslich in Wasser (R., HI.). — Gibt mit rauchender Salpetersäure in Eisessig ein gelbes, krystallines Nitroderivat (R., HI.).

N-Phenyl-N'-[4-sek.-butyl-phenyl]-harnstoff $C_{17}H_{20}ON_2 = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dl-4-sek.-Butyl-anilin und Phenylisocyanat (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **117**, 120). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 144°. Löslich in Äther, Aceton und Toluol, schwer löslich in Petroläther.

b) ***Rechtsdrehendes 4-Amino-1-sek.-butyl-benzol, (+)-4-sek.-Butyl-anilin*** $C_{10}H_{15}N = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Durch Spaltung der inaktiven Form mit [d-Campher]-β-sulfonsäure (GLATTFELD, WERTHEIM, *Am. Soc.* **43**, 2686; vgl. HARRISON, KENYON, SHEPHERD, *Soc.* **1926**, 660) oder mit d-Weinsäure (H., K., SH., *Soc.* **1926**, 661). In der Mutterlauge bleibt im 1. Fall das Salz der d-Base, im 2. Fall das Salz der l-Base. — Kp_{20}: 123—125° (GL., W.); Kp_{12}: 114° (H., K., SH.). D_4^{15}: 0,9475; D_4^{20}: 0,9449; D_4^{25}: 0,9411 (H., K., SH.). $n_{670,8}^{25}$: 1,5284; n_D^{25}: 1,5346; $n_{579,0}^{25}$: 1,5356; $n_{546,1}^{25}$: 1,5391; $n_{435,9}^{25}$: 1,5589 (H., K., SH.). $[\alpha]_D^{20}$: +33,86° (unverdünnt),

+32,5° (Chloroform; c = 5), +35,6° (Alkohol; c = 5), +39,9° (Schwefelkohlenstoff; c = 5) (H., K., SH.). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz und der Lösungen in Chloroform, Alkohol und Schwefelkohlenstoff: H., K., SH. — Saures Tartrat. Prismen (H., K., SH.). — [d-Campher]-β-sulfonat. Gummiartige Masse. Löslich in absol. Äther (GL., W.).

Acetylderivat $C_{12}H_{17}ON = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. F: 124° (HARRISON, KENYON, SHEPHERD, *Soc.* **1926**, 662). $[\alpha]_D^{20}$: +26,8° (Chloroform; c = 5). Rotationsdispersion der Lösung in Chloroform: H., K., SH.

c) ***Linksdrehendes 4-Amino-1-sek.-butyl-benzol, (—)-4-sek.-Butyl-anilin*** $C_{10}H_{15}N = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* s. S. 635 bei der rechtsdrehenden Form. — Nicht rein erhalten. Kp_{15}: 116,5—118° (GLATTFELD, WERTHEIM, *Am. Soc.* **48**, 2685). α_D: —0,26° (unverdünnt; l = 5 cm). — [d-Campher]-β-sulfonat. Krystalle (aus Essigester + Aceton). F: 173—174°. $[\alpha]_D$: +31,5° bis +32° (Chloroform; c = 1 bis 3). Unlöslich in Äther.

Acetylderivat $C_{12}H_{17}ON = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von linksdrehendem 4-sek.-Butyl-anilin mit Acetylchlorid (GLATTFELD, WERTHEIM, *Am. Soc.* **48**, 2686). — Optisch unrein. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 123—124°. $[\alpha]_D^{25}$: +0,9° (Chloroform; c = 2).

7. ***2-Amino-2-phenyl-butan*** $C_{10}H_{15}N = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot NH_2$.

2-Dimethylamino-2-phenyl-butan, Dimethylamino-methyl-äthyl-phenyl-methan $C_{12}H_{19}N = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von 2 Mol Phenylmagnesiumbromid auf inaktives α-Dimethylamino-α-methyl-butyronitril (BRUYLANTS, *Bl. Acad. Belgique* [5] **11**, 263; *C.* **1926** I, 875). — Stark basische Flüssigkeit. Kp_{778}: 234—235°. D_4^{20}: 0,9275. n_D^{20}: 1,5097. — Hydrochlorid. Hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Wasser. — Pikrat. Nadeln (aus Wasser). F: 178°.

8. ***4-Amino-2-phenyl-butan, γ-Phenyl-butylamin*** $C_{10}H_{15}N = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

4-Dimethylamino-2-phenyl-butan, Dimethyl-[γ-phenyl-butyl]-amin $C_{12}H_{19}N = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Neben 1.4-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin beim Behandeln von 1.1.4-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumchlorid mit Natriumamalgam auf dem Wasserbad; Trennung der Reaktionsprodukte erfolgt durch Erwärmen mit Formaldehyd in salzsaurer Lösung (v. BRAUN, SEEMANN, SCHULTHEISS, *B.* **55**, 3808). — Kp_7: 112—115°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Hydrochlorid. F: 100°. — Pikrat. F: 98°.

Trimethyl-[γ-phenyl-butyl]-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{23}ON = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{22}N \cdot I$. F: 125° (v. BRAUN, SEEMANN, SCHULTHEISS, *B.* **55**, 3809).

9. ***1-Amino-2-phenyl-butan, β-Phenyl-butylamin*** $C_{10}H_{15}N = C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* In geringer Menge neben 1-Oxy-2-phenyl-butan bei der Reduktion von Äthylphenyl-acetamid mit Natrium und Alkohol in Toluol (RAMART-LUCAS, AMAGAT, *C. r.* **184**, 32; *A. ch.* [10] 8, 281, 284). — Kp_{13}: 110°. — $C_{10}H_{15}N + HCl$. Nadeln. F: 156°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther. — $C_{10}H_{15}N + HCl + C_2H_5 \cdot OH$. Nadeln (aus Alkohol). — $2\,C_{10}H_{15}N + H_2PtCl_6$. Orangegelbes Pulver.

10. ***1^1-Amino-1-isobutyl-benzol, 1-Amino-2-methyl-1-phenyl-propan, α-Phenyl-isobutylamin*** $C_{10}H_{15}N = C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH(CH_3)_2$ (H 1166). *B.* Durch Reduktion von Isobutyrophenon-oxim mit Natrium und absol. Alkohol (BILLON, *C. r.* **182**, 472; *A. ch.* [10] 7, 348). — Kp_{760}: 213°; Kp_{14}: 95°. — $C_{10}H_{15}N + HCl$. F: 275°.

11. ***1^3-Amino-1-isobutyl-benzol, 3-Amino-2-methyl-1-phenyl-propan, γ-Phenyl-isobutylamin*** $C_{10}H_{15}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

3-Dimethylamino-2-methyl-1-phenyl-propan, Dimethyl-[γ-phenyl-isobutyl]-amin $C_{12}H_{19}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Neben 1.3-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin beim Behandeln von 1.1.3-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumchlorid mit Natriumamalgam auf dem Wasserbad; man trennt durch Erwärmen mit Formaldehyd in salzsaurer Lösung (v. BRAUN, SEEMANN, SCHULTHEISS, *B.* **55**, 3807). — Öl von basischem Geruch. Kp: 221°; Kp_7: 100—105°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Hydrochlorid $C_{12}H_{19}N + HCl$. F: 90°. — Pikrat. Krystalle (aus Alkohol). F: 87°.

Trimethyl-[γ-phenyl-isobutyl]-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{23}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{22}N \cdot I$. F: 140° (v. BRAUN, SEEMANN, SCHULTHEISS, *B.* **55**, 3808).

12. ***2-Amino-1-tert.-butyl-benzol, 2-tert.-Butyl-anilin*** $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (H 1166). *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-1-tert.-butyl-benzol mit Eisenspänen in verd. Essigsäure bei 90° (SHOESMITH, MACKIE, *Soc.* **1928**, 2337). — Kp_{10}: 102°. Ist mit Wasserdampf leicht flüchtig.

Acetylderivat $C_{12}H_{17}ON = (CH_3)_3C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 1166). F: 161° (SHOESMITH, MACKIE, *Soc.* 1928, 2338).

13. ***3-Amino-1-tert.-butyl-benzol, 3-tert.-Butyl-anilin*** $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_3C\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ (H 1166). *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-1-tert.-butyl-benzol mit Eisenspänen und Salzsäure (SHOESMITH, MACKIE, *Soc.* 1928, 2338). — Öl. Kp_9: 107—108°.

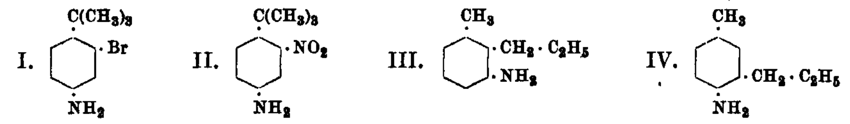
Acetylderivat $C_{12}H_{17}ON = (CH_3)_3C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 1166). F: 99° (SHOESMITH, MACKIE, *Soc.* 1928, 2338).

14. ***4-Amino-1-tert.-butyl-benzol, 4-tert.-Butyl-anilin*** $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_3C\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ (H 1166; E I 505). *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-1-tert.-butyl-benzol mit Eisenspänen und Salzsäure (SHOESMITH, MACKIE, *Soc.* 1928, 2338).

2-Brom-4-amino-1-tert.-butyl-benzol, 3-Brom-4-tert.-butyl-anilin $C_{10}H_{14}NBr$, Formel I. *B.* Durch Reduktion von 2-Brom-4-nitro-1-tert.-butyl-benzol mit fein verteiltem Eisen und konz. Salzsäure in siedendem Alkohol (SHOESMITH, MACKIE, *Soc.* 1928, 2339). — Blaßgelbe Flüssigkeit. Kp_{11}: 153—155°. — Hydrochlorid. F: 235° (Zers.).

Acetylderivat $C_{12}H_{16}ONBr = (CH_3)_3C\cdot C_6H_3Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 142—143° (SHOESMITH, MACKIE, *Soc.* 1928, 2339).

2-Nitro-4-amino-1-tert.-butyl-benzol, 3-Nitro-4-tert.-butyl-anilin $C_{10}H_{14}O_2N_2$, Formel II. *B.* Bei wiederholtem Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von 2.4-Dinitro-1-tert.-butyl-benzol in alkoh. Ammoniak (SHOESMITH, MACKIE, *Soc.* 1928, 2337). — Gelbe Tafeln (aus verd. Alkohol), gelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 55°.



Acetylderivat $C_{12}H_{16}O_3N_2 = (CH_3)_3C\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 2-Nitro-4-amino-1-tert.-butyl-benzol mit Acetanhydrid (SHOESMITH, MACKIE, *Soc.* 1928, 2337). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 112°.

15. ***3-Amino-1-methyl-2-propyl-benzol, 3-Methyl-2-propyl-anilin*** $C_{10}H_{15}N$, Formel III.

3-Benzamino-1-methyl-2-[γ-chlor-propyl]-benzol $C_{17}H_{18}ONCl = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Verschmelzen von 1-Benzoyl-5-methyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolin mit 1 Mol Phosphorpentachlorid bei 120—140° (v. BRAUN, KÜHLEIN, *B.* 56, 1352). — Krystalle. F: 102—103°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Methanol und Aceton.

16. ***1-Aminomethyl-2-propyl-benzol, 2-Propyl-benzylamin*** $C_{10}H_{15}N = C_2H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH_2$.

2-[γ-Chlor-propyl]-benzylamin $C_{10}H_{14}NCl = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von 2-[γ-Phenoxy-propyl]-benzylamin mit der 5-fachen Menge konz. Salzsäure im Rohr auf 130° (v. BRAUN, ZOBEL, *B.* 56, 694). — Öl. — Liefert beim Erhitzen mit verd. Lauge auf dem Wasserbad neben anderen Produkten asymm. Homotetrahydroisochinolin $C_6H_4{<}{}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot NH}{>}CH_2$ (Syst. Nr. 3063). — Hydrochlorid $C_{10}H_{14}NCl + HCl$. Flocken (aus Alkohol + Äther). F: 172°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_{10}H_{14}NCl + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nach geringem Sintern bei 175°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

17. ***4-Amino-1-methyl-3-propyl-benzol, 4-Methyl-2-propyl-anilin*** $C_{10}H_{15}N$, Formel IV. *B.* Bei der Hydrierung von 2.5-Dimethyl-indol in Gegenwart von Nickel in Dekalin bei ca. 250° und ca. 25 Atm. (v. BRAUN, BAYER, BLESSING, *B.* 57, 392, 395, 401). — Anilinähnlich riechende Flüssigkeit. Kp_{13}: 98—99°. D_4^{22}: 0,9666. — Hydrochlorid $C_{10}H_{15}N + HCl$. F: 195°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat. F: 201°. Leicht löslich in Alkohol.

4-Benzamino-1-methyl-3-propyl-benzol $C_{17}H_{19}ON = C_2H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. F: 174—175° (v. BRAUN, BAYER, BLESSING, *B.* 57, 402).

N-Phenyl-N'-[4-methyl-2-propyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = C_2H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. F: 146° (v. BRAUN, BAYER, BLESSING, *B.* 57, 402).

4-Benzolsulfamino-1-methyl-3-propyl-benzol $C_{16}H_{19}O_2NS = C_2H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 104° (v. BRAUN, BAYER, BLESSING, *B.* 57, 401). Löslich in Alkalien.

18. ***4³-Amino-1-methyl-4-propyl-benzol, 3-Amino-1-p-tolyl-propan, γ-p-Tolyl-propylamin*** $C_{10}H_{15}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot[CH_2]_3\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von β-p-Tolyl-äthylcyanid mit Natrium in siedendem Alkohol (v. BRAUN, WIRZ, *B.* **60**, 107). — Riecht stark basisch. Kp_{23}: 126°. Zieht an der Luft sehr schnell Kohlendioxyd an. — Hydrochlorid $C_{10}H_{15}N + HCl$. Krystalle. F: 225°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 154°.

3-Isoamylamino-1-p-tolyl-propan, Isoamyl-[γ-p-tolyl-propyl]-amin $C_{15}H_{25}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot[CH_2]_3\cdot NH\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus α-Isoamylamino-γ-p-tolyl-buttersäure durch Erhitzen mit Fluoren auf 210—220° bis zum Aufhören der Kohlendioxyd-Entwicklung (SKITA, WULFF, *A.* **455**, 35). — Kp_{13}: 154—155°. — $C_{15}H_{25}N + HCl$. Krystalle (aus Wasser). F: 213°.

3-Benzamino-1-p-tolyl-propan, Benzoyl-[γ-p-tolyl-propyl-amin] $C_{17}H_{19}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot[CH_2]_3\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 85° (v. BRAUN, WIRZ, *B.* **60**, 107).

4-Nitro-benzoyl-Derivat des Isoamyl-[γ-p-tolyl-propyl]-amins $C_{22}H_{28}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot[CH_2]_3\cdot N(C_5H_{11})\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus Isoamyl-[γ-p-tolyl-propyl]-amin und 4-Nitrobenzoylchlorid in alkal. Lösung (SKITA, WULFF, *A.* **455**, 35). — Krystalle (aus Aceton). F: 225°.

N-Phenyl-N'-[γ-p-tolyl-propyl]-thioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot[CH_2]_3\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. Nadeln. F: 82° (v. BRAUN, WIRZ, *B.* **60**, 107).

N-[γ-p-Tolyl-propyl]-glycin $C_{12}H_{17}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot[CH_2]_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Eindampfen des Äthylesters (s. u.) mit konz. Salzsäure (v. BRAUN, WIRZ, *B.* **60**, 107). — $C_{12}H_{17}O_2N + HCl$. F: 211°.

Äthylester $C_{14}H_{21}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot[CH_2]_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Umsetzung von 2 Mol γ-p-Tolyl-propylamin mit 1 Mol Bromessigsäure-äthylester in Äther (v. BRAUN, WIRZ, *B.* **60**, 107). — Öl. Kp_{22}: 191°.

N-Benzolsulfonyl-N-[γ-p-tolyl-propyl]-glycin $C_{18}H_{21}O_4NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot[CH_2]_3\cdot N(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 116° (v. BRAUN, WIRZ, *B.* **60**, 107). — Gibt bei der Einw. von Phosphorpentachlorid in Nitrobenzol und folgenden Umsetzung mit Aluminiumchlorid unter Kühlung das N-Benzolsulfonyl-Derivat des Methyl-asymm.-homotetrahydroisochinolins (Formel V; Syst. Nr. 3064).

V. VI. VII. VIII.

19. ***5-Amino-1-methyl-2-isopropyl-benzol, 5-Amino-2-isopropyl-toluol, 5-Amino-o-cymol, 3-Methyl-4-isopropyl-anilin*** $C_{10}H_{15}N$, Formel VI. *B.* Durch Reduktion von 5-Amino-1-methyl-2-isopropenyl-benzol (S. 656) mit Natrium in Alkohol (v. BRAUN, *A.* **472**, 44). — Kp_{13}: 141—145°. — Hydrochlorid. F: 211°. — Pikrat. Öl.

20. ***6-Amino-1-methyl-3-isopropyl-benzol, 6-Amino-m-cymol, 2-Methyl-4-isopropyl-anilin*** $C_{10}H_{15}N$, Formel VII (H 1170). Vielleicht ist das von RÄTH (*B.* **57**, 554) durch 6-stdg. Erhitzen von o-Toluidin mit α-Brom-propionacetal auf 250—260° gewonnene, zwischen 234° und 240° siedende Produkt (Hydrochlorid, F: 197—198°; Pikrat, F: 189—190°) nicht rein erhaltenes 2-Methyl-4-isopropyl-anilin gewesen (vgl. KÖNIG, BUCHHEIM, *B.* **58**, 2868; vgl. a. MEISENHEIMER, STOTZ, *B.* **58**, 2332).

21. ***2-Amino-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 2-Amino-p-cymol, 2-Methyl-5-isopropyl-anilin, Carvacrylamin,*** Cymidin $C_{10}H_{15}N$, Formel VIII (H 1171; E I 506). *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von p-Cymol mit Carbazid im Autoklaven auf 150° (CURTIUS, BERTHO, *B.* **59**, 586; vgl. OPARINA, Ж. **61**, 2011; *C.* **1930** I, 3556). Durch Reduktion von 2-Nitro-p-cymol mit Eisen und Salzsäure bei 90—100° (DEMONBREUN, KREMERS, *J. am. pharm. Assoc.* **12**, 299; *C.* **1923** III, 1356) oder bei Siedetemperatur (Ausbeute 80—85% der Theorie) (PHILLIPS, *Am. Soc.* **45**, 1490). Zur Bildung durch Reduktion von 2-Nitro-p-cymol mit Zinn und Salzsäure (H 1171) vgl. WHEELER, SMITHEY, *Am. Soc.* **43**, 2613. — *Darst.* durch Hydrierung von 2-Nitro-p-cymol in Gegenwart von Raney-Nickel in Alkohol unter ca. 50 bis 100 Atm., zuletzt bei 100—120° (Ausbeute 87—90% der Theorie): ALLEN, VAN ALLAN, *Org. Synth.* **22** [1942], 9. — Kp_{760}: 242° (korr.); Kp_{740}: 239—240°; Kp_{10}: 110° (A., VAN A.). D^{23}: 0,9448; n_D^{23}: 1,5395 (D., KR.). — Gibt beim Behandeln mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff 5-Brom-2-amino-p-cymol (WH., CUTLAR, *Am. Soc.* **49**, 2820). Das saure Sulfat liefert bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) bei 130—140° 6-Amino-p-cymol-sulfonsäure-(3) (PH.). Gibt mit 4-Nitroso-dimethylanilin in siedendem Methanol 7-Dimethylamino-1-methyl-4-isopropyl-

phenazin (Syst. Nr. 3719) (WH., C.). — $C_{10}H_{15}N + 4 HF$. Krystalle (aus Fluorwasserstoffsäure) (BERLINER, HANN, *J. phys. Chem.* **32**, 1145). — $C_{10}H_{15}N + HBr$. Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 169° (Zers.) (WH., C.). Löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Äther. — $C_{10}H_{15}N + HNO_3$. Tafeln (aus Äther + Petroläther). F: 140° (Zers.) (WH., C.). Löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Äther. — $C_{10}H_{15}N + CCl_3 \cdot CO_2H$. Tafeln (aus Äther + Petroläther). F: 162° (Zers.) (WH., C.). Löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Äther.

2-[5-Chlor-vanillylidenamino]-p-cymol, [5-Chlor-vanillin]-carvacrylimid $C_{18}H_{20}O_2NCl = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_2Cl(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 5-Chlor-vanillin mit 2-Amino-p-cymol in Alkohol (HANN, JAMIESON, REID, *Am. Soc.* **51**, 2587). — Blaßgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 146—147° (korr.).

2-Acetamino-p-cymol, Acetyl-carvacrylamin $C_{12}H_{17}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 1171). *B.* Aus 2-Amino-p-cymol beim Behandeln mit Acetanhydrid (vgl. H 1171) in Eisessig (WHEELER, GILES, *Am. Soc.* **44**, 2605) oder mit Acetylchlorid in Äther (WALLACH, SCHRADER, *A.* **279** [1894], 375) oder Aceton (WHEELER, CUTLAR, *Am. Soc.* **49**, 2819) sowie beim Kochen mit überschüssigem Eisessig (ANDREWS, *J. ind. eng. Chem.* **10** [1918], 455). — F: 72° (WA., SCHR.). — Liefert beim Behandeln mit Chlor in Tetrachlorkohlenstoff oder weniger gut in Eisessig bei Gegenwart von etwas Eisenpulver bei Raumtemperatur 5-Chlor-2-acetamino-p-cymol (WH., G.). Bei der Einw. von 1 Mol Brom in Tetrachlorkohlenstoff oder kaltem Eisessig bildet sich 5-Brom-2-acetamino-p-cymol; arbeitet man ohne Kühlung in Eisessig, so erfolgt außerdem teilweise Bromierung der Seitenketten (WHEELER, SMITHEY, *Am. Soc.* **43**, 2614). Beim Kochen mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff erhält man in geringer Menge eine in goldgelben Blättchen krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 188° (WH., SM.). Gibt bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure bei ca. 0° 5-Nitro-2-acetamino-p-cymol (WH., C.; WH., BROOKS, *Am. Soc.* **49**, 2832).

2-Diacetamino-p-cymol, Diacetyl-carvacrylamin $C_{14}H_{19}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$ (H 1171). *B.* Beim Kochen von 2-Acetamino-p-cymol mit Acetanhydrid (WALLACH, SCHRADER, *A.* **279** [1894], 375). Zur Bildung durch Kochen von 2-Amino-p-cymol mit Acetanhydrid (H 1171) vgl. CURTIUS, BERTHO, *B.* **59**, 588; vgl. dagegen WHEELER, CUTLAR, *Am. Soc.* **49**, 2819. — Krystalle (aus Ligroin). F: 69° (CUR., B.).

Laurinsäure-carvacrylamid $C_{22}H_{37}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$. *B.* Aus Laurinsäurechlorid und Carvacrylamin in Äther (HANN, JAMIESON, *Am. Soc.* **50**, 1443). — Krystalle (aus Alkohol). F: 82—83°. Löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig.

Myristinsäure-carvacrylamid $C_{24}H_{41}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{12} \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (HANN, JAMIESON, *Am. Soc.* **50**, 1443). — Krystalle (aus Alkohol). F: 88—89°. Löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig.

Palmitinsäure-carvacrylamid $C_{26}H_{45}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (HANN, JAMIESON, *Am. Soc.* **50**, 1443). — Krystalle (aus Alkohol). F: 90—91°. Löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig.

Stearinsäure-carvacrylamid $C_{28}H_{49}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (HANN, JAMIESON, *Am. Soc.* **50**, 1443). — Krystalle (aus Alkohol). F: 93—94°. Löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig.

Arachinsäure-carvacrylamid $C_{30}H_{53}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{18} \cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (HANN, JAMIESON, *Am. Soc.* **50**, 1443). — Krystalle (aus Alkohol). F: 81—82°. Löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig.

Lignocerinsäure-carvacrylamid $C_{34}H_{61}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_{23}H_{47}$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (HANN, JAMIESON, *Am. Soc.* **50**, 1443). — Krystalle (aus Alkohol). F: 84—85°. Löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig.

2-Benzamino-p-cymol, Benzoyl-carvacrylamin $C_{17}H_{19}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 1171). Krystalle (aus Alkohol). F: 96,5° (ANDREWS, *J. ind. eng. Chem.* **10** [1918], 456), 90,5° (WHEELER, BROOKS, *Am. Soc.* **49**, 2833). — Liefert beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure bei 0° 5-Nitro-2-benzamino-p-cymol (WH., BR.).

p-Cymyl-(2)-harnstoff, Carvacrylharnstoff $C_{11}H_{16}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Carvacrylamin mit Kaliumcyanat in Eisessig (WHEELER, PARK, *Am. Soc.* **51**, 3080; vgl. a. DEMONBREUN, KREMERS, *J. am. pharm. Assoc.* **12**, 591; *C.* **1923** III, 1356). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 162—163° (D., K.). Löslich in Chloroform und warmem Benzol, schwer löslich in Äther und Tetrachlorkohlenstoff (WH., P.).

N-Phenyl-N'-[p-cymyl-(2)]-harnstoff, N-Phenyl-N'-carvacryl-harnstoff $C_{17}H_{20}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Phenylisocyanat auf Carvacrylamin (DEMONBREUN, KREMERS, *J. am. pharm. Assoc.* **12**, 592; *C.* **1923** III, 1356). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 203° (RICHTER, WOLFF, *B.* **63** [1930], 1720 Anm. 17), 199—200° (GOLDSCHMIDT, *B.* **26** [1893], 2086), 192° (D., K.).

N.N'-Di-[p-cymyl-(2)]-harnstoff, N.N'-Dicarvacryl-harnstoff $C_{21}H_{28}ON_2$ = $[(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH]_2CO$. *B.* Beim Erhitzen von 2 Mol Carvacrylamin mit 1 Mol Harnstoff auf 150—170° (WHEELER, PARK, *Am. Soc.* 51, 3080). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). F: 240° (unter Dunkelbraunfärbung). Löslich in Chloroform, schwer löslich in Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

4-[p-Cymyl-(2)]-semicarbazid, 4-Carvacryl-semicarbazid $C_{11}H_{17}ON_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von Carvacrylharnstoff mit Hydrazinhydrat in Alkohol (WHEELER, PARK, *Am. Soc.* 51, 3080). — Mikroskopische Prismen (aus verd. Alkohol). F: 112°. Löslich in Benzol, Äther, Chloroform und warmem Tetrachlorkohlenstoff. — $C_{11}H_{17}ON_3$ + HCl. Nadeln (aus Wasser). F: 166—168° (Zers.).

Aceton-[4-carvacryl-semicarbazon] $C_{14}H_{21}ON_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Carvacryl-semicarbazid und Aceton in siedendem Alkohol (WHEELER, PARK, *Am. Soc.* 51, 3081). — Nadeln (aus Alkohol). F: 182° (korr.). Löslich in Chloroform und Benzol, schwer löslich in Äther.

α.α'-Dichlor-aceton-[4-carvacryl-semicarbazon] $C_{14}H_{19}ON_3Cl_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C(CH_2Cl)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung in Benzol-Lösung (WHEELER, PARK, *Am. Soc.* 51, 3081). — Prismen (aus Benzol). F: 173° (korr.; Zers.).

Methyläthylketon-[4-carvacryl-semicarbazon] $C_{15}H_{23}ON_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (WHEELER, PARK, *Am. Soc.* 51, 3081). — Tafeln (aus Alkohol). F: 182—183° (korr.).

Mesityloxyd-[4-carvacryl-semicarbazon] $C_{17}H_{25}ON_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C(CH_3)\cdot CH{:}C(CH_3)_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (WHEELER, PARK, *Am. Soc.* 51, 3081). — Nadeln (aus Alkohol). F: 163° (korr.).

Cyclohexanon-[4-carvacryl-semicarbazon] $C_{17}H_{25}ON_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C_6H_{10}$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (WHEELER, PARK, *Am. Soc.* 51, 3081). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 192,5° (korr.). Schwer löslich in heißem Alkohol und in Äther.

Campher-[4-carvacryl-semicarbazon] $C_{21}H_{31}ON_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C\genfrac{}{}{0pt}{}{}{H_2C}\!\!>\!C_8H_{14}$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von 4-Carvacryl-semicarbazid mit Campher und Eisessig in Alkohol auf dem Wasserbad (WHEELER, PARK, *Am. Soc.* 51, 3081). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 217° (korr.).

d-Carvon-[4-carvacryl-semicarbazon] $C_{21}H_{29}ON_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3){=\!=\!=\!=}CH}{CH_2\cdot CH[C(CH_3){:}CH_2]}{>}CH_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (WHEELER, PARK, *Am. Soc.* 51, 3081). — Gelbe Prismen (aus 70%igem Alkohol). F: 97°.

Acetophenon-[4-carvacryl-semicarbazon] $C_{19}H_{23}ON_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Carvacryl-semicarbazid und Acetophenon in siedendem Alkohol (WHEELER, PARK, *Am. Soc.* 51, 3081). — Nadeln (aus Benzol). F: 212° (korr.).

Benzophenon-[4-carvacryl-semicarbazon] $C_{24}H_{25}ON_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C(C_6H_5)_2$. *B.* Bei $2^1/_2$-stdg. Erhitzen von 4-Carvacryl-semicarbazid mit Benzophenon und Eisessig in Alkohol (WHEELER, PARK, *Am. Soc.* 51, 3081). — Nadeln (aus Alkohol). F: 150° (korr.).

Benzoin-[4-carvacryl-semicarbazon] $C_{25}H_{27}O_2N_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C(C_6H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Bei $1^1/_2$-stdg. Erhitzen von 4-Carvacryl-semicarbazid mit Benzoin in Eisessig auf dem Wasserbad (WHEELER, PARK, *Am. Soc.* 51, 3081). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 172° (korr.).

Acetessigsäure-äthylester-[4-carvacryl-semicarbazon] $C_{17}H_{25}O_3N_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH)_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Carvacryl-semicarbazid und Acetessigsäure-äthylester in siedendem Alkohol (WHEELER, PARK, *Am. Soc.* 51, 3081). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 133,5° (korr.). Löslich in Chloroform, Äther und Benzol.

p-Cymyl-(2)-thioharnstoff, Carvacrylthioharnstoff $C_{11}H_{16}N_2S$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. Nadeln. F: 174° (DYSON, *Perfum. essent. Oil Rec.* 19, 3; *C.* 1928 I, 1649).

N.N'-Di-[p-cymyl-(2)]-thioharnstoff, N.N'-Dicarvacryl-thioharnstoff $C_{21}H_{28}N_2S$ = $[(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH]_2CS$. Nadeln. F: 202° (DYSON, *Perfum. essent. Oil Rec.* 19, 3; *C.* 1928 I, 1649).

p-Cymol-sulfonsäure-(2)-[p-cymyl-(2)-amid], p-Cymol-sulfonsäure-(2)-carvacrylamid $C_{20}H_{27}O_2NS$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Carvacrylamin und p-Cymol-sulfonsäure-(2)-chlorid (JOHNSTON, MERRITT, KREMERS, *J. am. pharm. Assoc.* 12, 224; *C.* 1923 III, 1370). — Krystalle (aus Alkohol). F: 117—118°.

5-Chlor-2-amino-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 5-Chlor-2-amino-p-cymol $C_{10}H_{14}NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifung des Acetylderivats mit verd. Natronlauge oder Salzsäure (WHEELER, GILES, *Am. Soc.* **44**, 2607). — Hellrote, anilinartig riechende Flüssigkeit. Siedet unter Atmosphärendruck zwischen 240° und 250°. Schwerer als Wasser. Mit Wasserdampf flüchtig. Schwer löslich in Wasser. — $C_{10}H_{14}NCl + HCl$. Tafeln (aus verd. Salzsäure). Wird bei ca. 206° dunkel und zersetzt sich bei 228°. — $2C_{10}H_{14}NCl + H_2SO_4$. Tafeln (aus verd. Schwefelsäure). F: 139°. Geht beim Umkrystallisieren aus konzentrierterer Schwefelsäure in ein Sulfat vom Schmelzpunkt 179° (Nadeln) über.

CH_3 · NH_2 · Cl · $CH(CH_3)_2$

5-Chlor-2-acetamino-p-cymol $C_{12}H_{16}ONCl = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2Cl(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 2-Acetamino-p-cymol in Tetrachlorkohlenstoff bei Raumtemperatur (WHEELER, GILES, *Am. Soc.* **44**, 2607). — Nadeln (aus Alkohol). F: 109° bis 111°. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in heißer Magnesiumsulfat-Lösung 5-Chlor-2-acetamino-4-isopropyl-benzoesäure.

5-Chlor-2-benzamino-p-cymol $C_{17}H_{18}ONCl = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2Cl(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Chlor-2-amino-p-cymol mit überschüssigem Benzoylchlorid in Benzol (WHEELER, GILES, *Am. Soc.* **44**, 2608). — Nadeln (aus Alkohol). F: 137,5°.

5-Brom-2-amino-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 5-Brom-2-amino-p-cymol $C_{10}H_{14}NBr$, s. nebenstehende Formel (H 1171). Zur Konstitution vgl. WHEELER, TAYLOR, *Am. Soc.* **47**, 180. — *B.* Durch Bromierung von 2-Amino-p-cymol in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung (WHEELER, CUTLAR, *Am. Soc.* **49**, 2820). Beim Kochen von 5-Brom-2-acetamino-p-cymol mit konz. Salzsäure (WH., SMITHEY, *Am. Soc.* **43**, 2614; vgl. WH., T., *Am. Soc.* **47**, 182) oder 50%iger Schwefelsäure (WH., C., *Am. Soc.* **49**, 2821). — Farbloses Öl, das sich bald gelb, später rot färbt. Kp_{20}: 169—170° (WH., SM.; WH., T.). D^{21}: 1,3013; n_D^{20}: 1,5781 (WH., SM.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (WH., SM.). — Gibt beim Diazotieren in Gegenwart von Kupfer(I)-bromid 2.5-Dibrom-p-cymol (WH., T.). Azofarbstoffe aus 5-Brom-2-amino-p-cymol: WH., T., *Am. Soc.* **47**, 181, 183; WH., C., *Am. Soc.* **49**, 2821. — $C_{10}H_{14}NBr + HCl$. Tafeln (aus Alkohol). F: 205—210° (Zers.) (WH., SM.; WH., T.). Sehr leicht löslich in Aceton und Eisessig, leicht in kaltem Wasser, ziemlich schwer in Äther, fast unlöslich in kalter konzentrierter Salzsäure; wird durch heißes Wasser hydrolysiert (WH., SM.). — $C_{10}H_{14}NBr + HBr$. Tafeln (aus Alkohol). F: 200—205° (Zers.) (WH., SM.; WH., T.). Ziemlich leicht löslich in Äther, Benzol und Aceton; wird durch kaltes Wasser hydrolysiert (WH., SM.). — $C_{10}H_{14}NBr + H_2SO_4$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 123° (Zers.) (WH., C.).

CH_3 · NH_2 · Br · $CH(CH_3)_2$

5-Brom-2-acetamino-p-cymol $C_{12}H_{16}ONBr = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2Br(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Brom auf 2-Acetamino-p-cymol in Tetrachlorkohlenstoff (WHEELER, SMITHEY, *Am. Soc.* **43**, 2614; vgl. WH., TAYLOR, *Am. Soc.* **47**, 179, 181). — Nadeln (aus Alkohol). F: 122,5° (WH., SM.; WH., T.). Löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser (WH., SM.). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in heißer Magnesiumsulfat-Lösung 5-Brom-2-acetamino-4-isopropyl-benzoesäure (WH., SM.; vgl. WH., T.). Beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure entsteht eine bei 196° schmelzende Aminocarbonsäure (?) (WH., SM.). Wird bei 6-stdg. Kochen mit alkoh. Kalilauge kaum verändert (WH., SM.).

5-Nitro-2-amino-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 5-Nitro-2-amino-p-cymol $C_{10}H_{14}O_2N_2$, Formel I auf S. 642. *B.* Beim Kochen von 5-Nitro-2-acetamino-p-cymol mit konz. Salzsäure (WHEELER, BROOKS, *Am. Soc.* **49**, 2832). — Gelbe Flüssigkeit von süßem Geschmack. Siedet oberhalb 250° unter teilweiser Zersetzung. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — $C_{10}H_{14}O_2N_2 + HCl$. Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Färbt sich am Licht purpurrot. Wird durch Alkohol oder durch feuchte Luft rasch hydrolysiert.

5-Nitro-2-acetamino-p-cymol $C_{12}H_{16}O_3N_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 2-Acetamino-p-cymol mit Salpeterschwefelsäure bei ca. 0° (WHEELER, CUTLAR, *Am. Soc.* **49**, 2819; WH., BROOKS, *Am. Soc.* **49**, 2832). — Blaßgelbe Prismen oder fast farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 168° (WH., C.), 148° (WH., B.). Leicht löslich in Chloroform, löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, unlöslich in Petroläther (WH., B.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (WH., B.) oder mit Titan(III)-chlorid und Salzsäure in Kohlendioxyd-Atmosphäre (WH., C.) 5-Amino-2-acetamino-p-cymol (Syst. Nr. 1780).

5-Nitro-2-benzamino-p-cymol $C_{17}H_{18}O_3N_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Nitrierung von 2-Benzamino-p-cymol mit Salpeterschwefelsäure bei 0° (WHEELER, BROOKS, *Am. Soc.* **49**, 2833). — Blaßgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 215—218°. 100 cm^3 Alkohol lösen bei Raumtemperatur 2 g, bei Siedetemperatur 16 g.

6-Nitro-2-amino-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 6-Nitro-2-amino-p-cymol $C_{10}H_{14}O_2N_2$, Formel II auf S. 642 (E I 506). *B.* Durch Reduktion von 2.6-Dinitro-p-cymol (vgl. E I 506) mit wäßrig-alkoholischer Ammoniumsulfid-Lösung (WHEELER, HARRIS, *Am. Soc.* **49**, 496). — Gelbe Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 53° (WH., H.), 52° (KYKER, BOST, *Am. Soc.* **61** [1939], 2469, 2470).

Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser (WH., H.). — An der Luft beständig (WH., H.). — $C_{10}H_{14}O_2N_2+HCl$. Nadeln, die sich an der Luft gelb färben. F: 207—208° (Zers.) (WH., H.), 208—209° (K., B.). Wird durch Wasser hydrolysiert (WH., H.). — $C_{10}H_{14}O_2N_2+HBr$. Nadeln. F: 233° (Zersetzung unter Rotbraunfärbung) (WH., H.). An der Luft unbeständig; wird durch Wasser hydrolysiert. — $C_{10}H_{14}O_2N_2+H_2SO_4$. Nadeln. Schmilzt zwischen 115° und 140° (WH., H.). An der Luft unbeständig. — $C_{10}H_{14}O_2N_2+HNO_3$. Tafeln. Erweicht bei 155° und schmilzt bei 165° (WH., H.).

6-Nitro-2-acetamino-p-cymol $C_{12}H_{16}O_3N_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (E I 506). Nadeln (aus Benzol). F: 115° (WHEELER, HARRIS, *Am. Soc.* **49**, 497).

6-Nitro-2-benzamino-p-cymol $C_{17}H_{18}O_3N_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 179° (WHEELER, HARRIS, *Am. Soc.* **49**, 497). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser.

I. CH_3; NH_2; O_2N; $CH(CH_3)_2$
II. CH_3; O_2N; NH_2; $CH(CH_3)_2$
III. CH_3; NH_2; $CH(CH_3)_2$
IV. C_2H_5; C_2H_5; NH_2
V. C_2H_5; NH_2; C_2H_5

22. ***3-Amino-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 3-Amino-p-cymol, 5-Methyl-2-isopropyl-anilin, Thymylamin*** $C_{10}H_{15}N$, Formel III (H 1171). *B.* Man kuppelt 2-Amino-p-cymol mit diazotierter Sulfanilsäure, ersetzt in dem erhaltenen Azofarbstoff NH_2 durch Wasserstoff und reduziert die entstandene 5-Methyl-2-isopropyl-azobenzol-sulfonsäure-(4′) mit $NaHSO_3$, Titan(III)-chlorid oder Zinn(II)-chlorid (AUSTERWEIL, D.R.P. 413727; *C.* **1925** II, 611; *Frdl.* **15**, 1740). — Kp_{760}: 238—242° (RICHTER, WOLFF, *B.* **63** [1930], 1720 Anm. 17).

N-Phenyl-N′-[cymyl-(3)]-harnstoff, N-Phenyl-N′-thymyl-harnstoff $C_{17}H_{20}ON_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Thymylamin und Phenylisocyanat (RICHTER, WOLFF, *B.* **63** [1930], 1720 Anm. 17). — F: 183—184°.

23. ***4-Amino-1.3-diäthyl-benzol, 2.4-Diäthyl-anilin*** $C_{10}H_{15}N$, Formel IV (vgl. H 1174). *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-1.3-diäthyl-benzol mit Eisenspänen und Essigsäure (COPENHAVER, REID, *Am. Soc.* **49**, 3161). — Kp_{30}: 141° (korr.); Kp_{12}: 116,5° (korr.). D_0^0: 0,9651; D_{25}^{25}: 0,9545. n_D^{25}: 1,5395. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Färbt sich beim Aufbewahren rot. — Hydrochlorid. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

4-Acetamino-1.3-diäthyl-benzol $C_{12}H_{17}ON = (C_2H_5)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (vgl. H 1174). Nadeln. F: 112—113,5° (korr.) (COPENHAVER, REID, *Am. Soc.* **49**, 3161).

4-Benzamino-1.3-diäthyl-benzol $C_{17}H_{19}ON = (C_2H_5)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Tafeln. F: 176,5° (korr.) (COPENHAVER, REID, *Am. Soc.* **49**, 3161).

N.N′-Bis-[2.4-diäthyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{21}H_{28}N_2S = [(C_2H_5)_2C_6H_3\cdot NH]_2CS$. *B.* Beim Behandeln von 4-Amino-1.3-diäthyl-benzol mit Schwefelkohlenstoff und 40%iger Natronlauge bei ca. 10° (COPENHAVER, REID, *Am. Soc.* **49**, 3163). — Nadeln. F: 144,5° (korr.).

24. ***2-Amino-1.4-diäthyl-benzol, 2.5-Diäthyl-anilin*** $C_{10}H_{15}N$, Formel V (H 1174). *B.* In geringer Menge neben 2.5-Diäthyl-acetophenon beim Kochen von 2.5-Diäthyl-acetophenon-oxim mit überschüssiger 17—18%iger Salzsäure (v. AUWERS, LECHNER, BUNDESMANN, *B.* 58, 48). — Kp_{11}: 128—130°.

2-Benzamino-1.4-diäthyl-benzol $C_{17}H_{19}ON = (C_2H_5)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Krystalle. F: ca. 130° (v. AUWERS, LECHNER, BUNDESMANN, *B.* 58, 48).

25. ***1²-Amino-1.4-diäthyl-benzol, 4-Äthyl-β-phenäthylamin*** $C_{10}H_{15}N = C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$.

Dimethyl-[4-äthyl-β-phenäthyl]-amin $C_{12}H_{19}N = C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von N.N-Dimethyl-4-äthyl-phenylthioacetamid an einer Bleikathode in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure bei 20° (KINDLER, *Ar.* **1927**, 411). — Kp: 253,5° bis 254,5° (korr.).

26. ***1.3-Dimethyl-5-[β-amino-äthyl]-benzol, 3.5-Dimethyl-β-phenäthylamin*** $C_{10}H_{15}N$, Formel VI. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. TITLEY, *Soc.* **1926**, 509. — *B.* Als Hauptprodukt bei der Reduktion von ω.ω′-Dicyan-mesitylen mit Natrium in absol. Alkohol (v. BRAUN, ENGEL, *B.* 58, 284). — Flüssigkeit. Kp_{13}: 110—111° (v. B., E.). Schwer löslich in Wasser (v. B., E.). Zieht Kohlendioxyd aus der Luft an (v. B., E.). — Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure Trimesinsäure (v. B., E.).

Trimethyl-[3.5-dimethyl-β-phenäthyl]-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{23}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erwärmen von 3.5-Dimethyl-β-phenäthylamin (S. 642) mit überschüssigem Methyljodid und Alkali (v. BRAUN, ENGEL, *B.* **58**, 284). — Die freie Base gibt bei der Destillation unter vermindertem Druck 3.5-Dimethyl-styrol. — Jodid $C_{13}H_{22}N \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). F: 253°. — Chloroplatinat $2\,C_{13}H_{22}N \cdot Cl + PtCl_4$. Zersetzt sich bei 233°. Schwer löslich in Wasser.

27. ***3-Amino-1.2.4.5-tetramethyl-benzol, 3-Amino-durol, 2.3.5.6-Tetramethyl-anilin, Duridin*** $C_{10}H_{15}N$, Formel VII (H 1177). Liefert beim Schütteln mit Blei(IV)-oxyd und Eisessig in Äther „Duryldurochinondiimid" (s. u.) und Azodurol (Syst. Nr. 2099) (GOLDSCHMIDT, *B.* **53**, 37, 39). Bei analoger Behandlung eines Gemisches aus äquimolekularen Mengen Duridin und vic.o-Xylidin bilden sich neben den obengenannten Verbindungen „Xylyldurochinondiimid" (S. 601) und 2.3.5.6.2′.3′-Hexamethyl-azoxybenzol (Syst. Nr. 2207).

VI. CH_3; $CH_3 \cdot$ [Benzolring] $\cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$

VII. CH_3; $CH_3 \cdot$ [Benzolring] $\cdot CH_3$, $\cdot NH_2$; CH_3

VIII. H_3C CH_3 H_3C CH_3; [Benzolring] $\cdot N:$ [Chinonring] $:NH$; H_3C CH_3 H_3C CH_3

2.3.5.6-Tetramethyl-benzochinon-(1.4)-imid-(1)-[2.3.5.6-tetramethyl-anil]-(4), „Duryldurochinondiimid" $C_{20}H_{26}N_2$, Formel VIII. *B.* s. im vorangehenden Artikel. Isolierung erfolgt durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in Äther und Rückoxydation des erhaltenen 4-Amino-2.3.5.6.2′.3′.5′.6′-oktamethyl-diphenylamins mit Blei(IV)-oxyd in Petroläther (GOLDSCHMIDT, *B.* **53**, 38). — Nadeln (aus Ligroin). F: 155—156°. Schwer löslich in kaltem Ligroin, mäßig in siedendem Alkohol. — Macht aus Jodwasserstoffsäure Jod frei. Wird durch überschüssige Säure in Duridin und Durochinon gespalten.

6. Amine $C_{11}H_{17}N$.

1. ***1⁵-Amino-1-pentyl-benzol, 5-Amino-1-phenyl-pentan, ε-Phenyl-n-amylamin*** $C_{11}H_{17}N = C_6H_5 \cdot [CH_2]_5 \cdot NH_2$ (E I 506). Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b in Wasser bei 25°: $3{,}06 \times 10^{-4}$ (potentiometrisch bestimmt) (CAROTHERS, BICKFORD, HURWITZ, *Am. Soc.* **49**, 2908).

5-Äthylamino-1-phenyl-pentan, Äthyl-[ε-phenyl-n-amyl]-amin $C_{13}H_{21}N = C_6H_5 \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 1-Äthylamino-5-phenyl-pentan-carbonsäure-(1) auf 230° (SKITA, WULFF, *A.* **455**, 40). — Kp: 295°. — $C_{13}H_{21}N + HCl$. F: 144°.

5-Isoamylamino-1-phenyl-pentan, Isoamyl-[ε-phenyl-n-amyl]-amin $C_{16}H_{27}N = C_6H_5 \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot C_5H_{11}$. *B.* Durch Erhitzen von 1-Isoamylamino-5-phenyl-pentan-carbonsäure-(1) auf 220° (SKITA, WULFF, *A.* **455**, 40). — Dickflüssiges Öl. Kp: 310°. — $C_{16}H_{27}N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol oder Wasser). F: 184—186°.

5-Cyclohexylamino-1-phenyl-pentan, Cyclohexyl-[ε-phenyl-n-amyl]-amin $C_{17}H_{27}N = C_6H_5 \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot C_6H_{11}$. *B.* Durch Erhitzen von 1-Cyclohexylamino-5-phenyl-pentan-carbonsäure-(1) — zweckmäßig in Gegenwart von Fluoren — auf 250° (SKITA, WULFF, *A.* **455**, 40). — Kp: 315°. — $C_{17}H_{27}N + HCl$. F: 246°.

N-[ε-Phenyl-n-amyl]-glycin $C_{13}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Verseifen des Äthylesters mit Salzsäure (v. BRAUN, BAYER, *B.* **60**, 1261). — Hydrochlorid $C_{13}H_{19}O_2N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 191—193°.

Äthylester $C_{15}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus ε-Phenyl-n-amylamin und Bromessigsäure-äthylester in siedendem Benzol (v. BRAUN, BAYER, *B.* **60**, 1261). — Öl. Kp_{14}: 194°.

N-p-Toluolsulfonyl-N-[ε-phenyl-n-amyl]-glycin $C_{20}H_{25}O_4NS = C_6H_5 \cdot [CH_2]_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus N-[ε-Phenyl-n-amyl]-glycin und p-Toluolsulfochlorid in alkal. Lösung (v. BRAUN, BAYER, *B.* **60**, 1262). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 76—77°. — Zersetzt sich bei aufeinanderfolgender Einw. von Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid in Nitrobenzol oder beim Kochen mit Phosphorpentoxyd in Benzol.

2. ***4-Amino-1-[β-methyl-butyl]-benzol, 2-Methyl-1-[4-amino-phenyl]-butan, 2-[4-Amino-benzyl]-butan*** $C_{11}H_{17}N = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

a) ***Optisch-inaktive Form, dl-2-[4-Amino-benzyl]-butan*** $C_{11}H_{17}N = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 2-[4-Nitro-benzyl]-butan mit Zinn und konz. Salzsäure (GLATTFELD, CAMERON, *Am. Soc.* **49**, 1046). — Flüssigkeit. Kp_{15}: 134°

bis 135°. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Ligroin und Aceton, sehr schwer in Wasser. — Wird an der Luft rasch gelb. Gibt bei der Kondensation mit 3-Oxymethylen-d-campher die entsprechenden Derivate der optisch-aktiven Formen.

Benzoylderivat $C_{18}H_{21}ON = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus 60%igem Alkohol). F: 118° (GLATTFELD, CAMERON, *Am. Soc.* **49**, 1046).

b) ***Rechtsdrehende Form, (+)-2-[4-Amino-benzyl]-butan*** $C_{11}H_{17}N = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Durch Hydrolyse des 3-Oxymethylen-d-campher-Derivats (GLATTFELD, CAMERON, *Am. Soc.* **49**, 1046). — Öl. Kp_{15}: 136°; Kp_{27}: 142—143°. $[\alpha]_D$: ca. +6,0° (unverdünnt).

3-Oxymethylen-d-campher-Derivat $C_{22}H_{31}ON =$
$C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\CH \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5\end{smallmatrix}$ bzw. $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\C:CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5\end{smallmatrix}$. *B.* Neben dem entsprechenden Derivat des (—)-2-[4-Amino-benzyl]-butans bei der Kondensation von inaktivem 2-[4-Amino-benzyl]-butan mit 3-Oxymethylen-d-campher (GLATTFELD, CAMERON, *Am. Soc.* **49**, 1047). Durch wiederholte Extraktion mit Ligroin und Krystallisation aus Methanol erhält man das Derivat des (+)-Amins als krystallinen, das Derivat des (—)-Amins als öligen Anteil. — Existiert in einer in Ligroin unlöslichen α-Form (Krystalle aus Methanol; F: 173°; $[\alpha]_D$: +269° in Chloroform) und einer in Ligroin löslichen β-Form (Krystalle aus Methanol; F: 122°; $[\alpha]_D$: +251° in Chloroform). Beide Formen geben bei der Hydrolyse (+)-2-[4-Amino-benzyl]-butan.

Benzoylderivat $C_{18}H_{21}ON = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus 60%igem Alkohol). F: 116° (GLATTFELD, CAMERON, *Am. Soc.* **49**, 1047). $[\alpha]_D$: +6,7° (Chloroform).

c) ***Linksdrehende Form, (—)-2-[4-Amino-benzyl]-butan*** $C_{11}H_{17}N = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Durch Hydrolyse des öligen 3-Oxymethylen-d-campher-Derivats, das man bei der Umsetzung der inaktiven Form mit 3-Oxymethylen-d-campher (s. o.) erhält (GLATTFELD, CAMERON, *Am. Soc.* **49**, 1047). — Öl. Kp_{26}: 140—141°. $[\alpha]_D^{20}$: ca. —6,0° (unverdünnt).

Benzoylderivat $C_{18}H_{21}ON = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus 60%igem Alkohol). F: 116° (GLATTFELD, CAMERON, *Am. Soc.* **49**, 1047). $[\alpha]_D$: —7,0° (Chloroform).

3. ***2-Amino-2-methyl-1-phenyl-butan, 2-Amino-2-benzyl-butan*** $C_{11}H_{17}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot NH_2$.

2-Dimethylamino-2-methyl-1-phenyl-butan, 2-Dimethylamino-2-benzyl-butan $C_{13}H_{21}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Benzylmagnesiumchlorid auf inaktives α-Dimethylamino-α-methyl-butyronitril (E II 4, 851) (BRUYLANTS, *Bl. Acad. Belgique* [5] **11**, 264; *C.* **1926** I, 875). — Flüssigkeit. Kp_{771}: 258°. D_4^{20}: 0,9265. n_D^{20}: 1,5152. — Hydrochlorid. Hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Wasser. — Chloroplatinat $2C_{13}H_{21}N + H_2PtCl_6$. Orangefarbene Krystalle (aus Wasser). F: 194—195° (Zers.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

4. ***2-Aminomethyl-1-phenyl-butan, 1-Amino-2-benzyl-butan, β-Benzylbutylamin*** $C_{11}H_{17}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

1-Dimethylamino-2-benzyl-butan, Dimethyl-[β-benzyl-butyl]-amin $C_{13}H_{21}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Neben anderen Produkten durch Reduktion von 1.1-Dimethyl-3-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumchlorid (Syst. Nr. 3064) mit Natriumamalgam (v. BRAUN, *B.* **56**, 1571). — Kp_{12}: 112—114°. — Pikrat. Säulen (aus Alkohol). F: 132°.

Trimethyl-[β-benzyl-butyl]-ammoniumhydroxyd $C_{14}H_{25}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Jodid $C_{14}H_{24}N \cdot I$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf 1-Dimethylamino-2-benzyl-butan (v. BRAUN, *B.* **56**, 1571). Schmilzt je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens zwischen 155° und 160°.

5. ***1-Amino-2-methyl-2-phenyl-butan, β-Methyl-β-phenyl-butylamin*** $C_{11}H_{17}N = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Einw. von Natrium in Alkohol auf α-Methyl-α-phenyl-butyramid (BLONDEAU, *C. r.* **174**, 1426; *A. ch.* [10] **2**, 23) oder auf α-Methyl-α-phenyl-butyronitril (B., *A. ch.* [10] **2**, 40). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{11}: 112—113°. Sehr leicht löslich in Wasser, Methanol und Alkohol, löslich in Essigester, unlöslich in Äther. Zieht Kohlendioxyd aus der Luft an. — Hydrochlorid $C_{11}H_{17}N + HCl$. Krystalle. — Chloroplatinat $2C_{11}H_{17}N + H_2PtCl_6$. Orange gelbes Pulver.

6. ***2-Methyl-3-[4-amino-phenyl]-butan, 4-Amino-1-[α.β-dimethyl-propyl]-benzol, 4-[α.β.β-Trimethyl-äthyl]-anilin*** $C_{11}H_{17}N = (CH_3)_2CH\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

a) Optisch-inaktive Form, dl-4-[α.β.β-Trimethyl-äthyl]-anilin. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-1-[α.β.β-trimethyl-äthyl]-benzol mit Zinn und konz. Salzsäure bei 100° (GLATTFELD, MILLIGAN, *Am. Soc.* **42**, 2326; G., HOPKINS, THURBER, *Am. Soc.* **49**, 1040). — Öl. Kp_{18}: 129—131°; Kp_{14}: 123—125°. Löslich in Ligroin. — Läßt sich mit Hilfe von [d-Campher]-β-sulfonsäure in die optisch-aktiven Komponenten spalten (G., H., TH.). Versuche zur Spaltung mit Hilfe von 3-Oxymethylen-d-campher: G., M.; G., H., TH.

b) Rechtsdrehende Form, (+)-4-[α.β.β-Trimethyl-äthyl]-anilin. *B.* Das [d-Campher]-β-sulfonat der linksdrehenden Form wird beim Umsetzen der inaktiven Form mit [d-Campher]-β-sulfonsäure, Behandeln mit Äther und Umkrystallisieren aus Aceton + Essigester als schwer löslicher Anteil erhalten; die äther. Mutterlaugen geben beim Eindampfen und Zerlegen des amorphen Rückstands mit Alkali die rechtsdrehende Form (GLATTFELD, HOPKINS, THURBER, *Am. Soc.* **49**, 1042). — Kp_{16}: 132—134°. $[\alpha]_D^{20}$: +3,85° (unverdünnt).

c) Linksdrehende Form, (—)-4-[α.β.β-Trimethyl-äthyl]-anilin. *B.* s. im vorangehenden Abschnitt. — Kp_{15}: 124—126° (GLATTFELD, HOPKINS, THURBER, *Am. Soc.* **49**, 1042). D: 0,905 (GL., H., TH.). $[\alpha]_D^{20}$: —3,53° (unverdünnt). Löslich in Ligroin. Mit Wasserdampf flüchtig. — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure. Krystalle (aus Aceton + Äthylacetat). F: 179°. $[\alpha]_D^{20}$: +29,3° (Chloroform; c = 4). Unlöslich in Äther.

7. ***4-Amino-2-methyl-3-phenyl-butan, γ-Methyl-β-phenyl-butylamin, β-Phenyl-isoamylamin*** $C_{11}H_{17}N = (CH_3)_2CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* In geringer Menge neben γ-Methyl-β-phenyl-butylalkohol bei der Reduktion von Isopropyl-phenyl-acetamid mit Natrium in Alkohol (RAMART-LUCAS, AMAGAT, *C. r.* 184, 32; *A. ch.* [10] 8, 287). — Viscose Flüssigkeit. Kp_{24}: 155—156°. — $C_{11}H_{17}N + HCl$. Krystalle (aus Äther). F: 128°. — $2\,C_{11}H_{17}N + H_2PtCl_6$. Orangegelbes Pulver.

8. ***1-Amino-2.2-dimethyl-1-phenyl-propan, β.β-Dimethyl-α-phenyl-propylamin*** $C_{11}H_{17}N = C_6H_5\cdot CH(NH_2)\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Durch Reduktion von ω.ω.ω-Trimethyl-acetophenon-oxim mit Natrium in Alkohol (BILLON, *A. ch.* [10] 7, 348). — Kp_{22}: 115°. — Hydrochlorid $C_{11}H_{17}N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 220° (Zers.). — Saures Tartrat. F: 152°.

9. ***4-Amino-1-methyl-3-butyl-benzol, 4-Amino-3-butyl-toluol, 4-Methyl-2-butyl-anilin*** $C_{11}H_{17}N$, Formel I. *B.* Durch Erhitzen von äquimolekularen Mengen Butylalkohol und p-Toluidin in Gegenwart von Zinkchlorid auf 230—240° (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **117**, 133). — Flüssigkeit. Siedet unter Atmosphärendruck zwischen 265° und 270°.

4-Acetamino-3-butyl-toluol $C_{13}H_{19}ON = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 129° (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **117**, 133).

I. CH_3; $[CH_2]_3\cdot CH_3$; NH_2 II. CH_3; H_2N; $[CH_2]_3\cdot CH_3$ III. CH_3; NH_2; $C(CH_3)_3$ IV. C_2H_5; $CH_2\cdot C_2H_5$; NH_2

10. ***6-Amino-1-methyl-3-butyl-benzol, 6-Amino-3-butyl-toluol, 2-Methyl-4-butyl-anilin*** $C_{11}H_{17}N$, Formel II. *B.* Durch Erhitzen von o-Toluidin mit Butylalkohol in Gegenwart von Zinkchlorid auf 200—240° (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **117**, 133). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{765}: 265—268°. — $C_{11}H_{17}N + HCl$. Nadeln (aus verd. Salzsäure).

6-Acetamino-3-butyl-toluol $C_{13}H_{19}ON = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 89° (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **117**, 133).

11. ***2-Amino-1-methyl-4-tert.-butyl-benzol, 2-Amino-4-tert.-butyl-toluol, 2-Methyl-5-tert.-butyl-anilin*** $C_{11}H_{17}N$, Formel III. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-4-tert.-butyl-toluol mit Zinkstaub und konz. Salzsäure (BATTEGAY, HAEFFELY, *Bl.* [4] **35**, 987). — Öl. Kp_{13}: 128—129°. Mit Wasserdampf flüchtig. — Färbt sich an der Luft schnell braun. — Hydrochlorid. Schuppen (B., H., *Bl.* [4] **35**, 984). Schwer löslich in konz. Salzsäure.

2-Acetamino-4-tert.-butyl-toluol $C_{13}H_{19}ON = (CH_3)_3C\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. F: 112° (BATTEGAY, HAEFFELY, *Bl.* [4] **35**, 987).

2-Benzamino-4-tert.-butyl-toluol $C_{18}H_{21}ON = (CH_3)_3C\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. F: 143° (BATTEGAY, HAEFFELY, *Bl.* [4] **35**, 987).

2-p-Toluolsulfamino-4-tert.-butyl-toluol $C_{18}H_{23}O_2NS = (CH_3)_3C\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. F: 158° (BATTEGAY, HAEFFELY, *Bl.* [4] **35**, 987).

12. ***4-Amino-1-äthyl-3-propyl-benzol, 4-Äthyl-2-propyl-anilin*** $C_{11}H_{17}N$, Formel IV auf S. 645. Diese Konstitution kommt möglicherweise einer von RÄTH (*B.* **57**, 717) aus 2-Propyl-anilin und Chloracetal erhaltenen Verbindung (Kp_{17}: 125—135°) zu (vgl. dazu KÖNIG, BUCHHEIM, *B.* **58**, 2868; MEISENHEIMER, STOTZ, *B.* **58**, 2332).

13. ***3-Amino-1.4-dimethyl-2-propyl-benzol, 3-Amino-2-propyl-p-xylol, 3.6-Dimethyl-2-propyl-anilin*** $C_{11}H_{17}N$, Formel V. *B.* In mäßiger Ausbeute bei der Hydrierung von 2.4.7-Trimethyl-indol bei Gegenwart von Nickel in Dekalin bei ca. 250° und höchstens 25 Atm. Druck (v. BRAUN, BAYER, BLESSING, *B.* **57**, 392, 402). — Kp_{13}: 107—110°. D_4^{21}: 0,9680. — Chloroplatinat $2C_{11}H_{17}N + H_2PtCl_6$. Braungelb. Zersetzt sich bei 178°. — Pikrat. Kugelige Aggregate (aus Äther). F: 184°.

14. ***6-Amino-1.2.3.4.5-pentamethyl-benzol, 2.3.4.5.6-Pentamethyl-anilin*** $C_{11}H_{17}N = (CH_3)_5C_6\cdot NH_2$ (H 1182; E I 507). *B.* Durch Erhitzen von Dimethylpseudocumidin mit Methyljodid (vgl. H 1182) auf 200° (DYSON, HUNTER, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 85 T; *C.* **1926** I, 3140).

[Pentamethylphenyl]-thioharnstoff $C_{12}H_{18}N_2S = (CH_3)_5C_6\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$ (H 1182). Prismen. F: 240° (DYSON, HUNTER, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 85 T; *C.* **1926** I, 3140).

Pentamethyl-phenylsenföl $C_{12}H_{15}NS = (CH_3)_5C_6\cdot N:CS$ (H 1183). *B.* Durch Einw. einer wäßr. Suspension von Thiophosgen auf 6-Amino-1.2.3.4.5-pentamethyl-benzol in Chloroform DYSON, HUNTER, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 85 T; *C.* **1926** I, 3140).

V. CH_3; $\cdot CH_2\cdot C_2H_5$; $\cdot NH_2$; CH_3 VI. $CH_2\cdot C_2H_5$; $\cdot NH_2$; $CH_2\cdot C_2H_5$ VII. $(CH_3)_2CH\cdot$; $CH_2\cdot CH_2$; CH_2; CH_2—N—$SO_2\cdot C_6H_5$

7. Amine $C_{12}H_{19}N$.

1. ***1-Amino-2.2-dimethyl-1-phenyl-butan, β.β-Dimethyl-α-phenyl-butylamin*** $C_{12}H_{19}N = C_6H_5\cdot CH(NH_2)\cdot C(CH_3)_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion von ω.ω-Dimethyl-ω-äthyl-acetophenon-oxim mit Natrium in absol. Alkohol (BILLON, *A. ch.* [10] **7**, 349). — Kp_{22}: 130°. — Hydrochlorid $C_{12}H_{19}N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen. — Saures Tartrat. F: 158°.

2. ***3-Aminomethyl-3-phenyl-pentan, β-Äthyl-β-phenyl-butylamin*** $C_{12}H_{19}N = C_6H_5\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Einw. von Natrium in Alkohol auf α-Äthyl-α-phenyl-butyramid (BLONDEAU, *C. r.* **174**, 1426; *A. ch.* [10] **2**, 19, 21) oder auf α-Äthyl-α-phenyl-butyronitril (BL., *C. r.* **174**, 1426; *A. ch.* [10] **2**, 39). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{23}: 137—139°. Zieht rasch Kohlendioxyd an. — $C_{12}H_{19}N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol oder aus Alkohol + Petroläther). — $2C_{12}H_{19}N + H_2PtCl_6$. Orangegelbes Pulver.

3. ***4^5-Amino-1-methyl-4-pentyl-benzol, 5-Amino-1-p-tolyl-pentan, ε-p-Tolyl-n-amylamin*** $C_{12}H_{19}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot [CH_2]_5\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Benzamino-1-p-tolyl-pentan mit konz. Salzsäure auf 120—130° (v. BRAUN, KÜHN, *B.* **60**, 2563). — Leicht bewegliche, schwach fluorescierende Flüssigkeit. Kp_{11}: 143°. Unlöslich in Wasser.

5-Benzamino-1-p-tolyl-pentan $C_{19}H_{23}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot [CH_2]_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von 5-Chlor-1-benzamino-pentan mit Toluol und Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad (v. BRAUN, KÜHN, *B.* **60**, 2563). — Hellgelbes, zähes Öl. Siedet unter 10 mm Druck zwischen 265° und 270°. — Liefert bei schwachem Erwärmen mit Phosphorpentachlorid und folgendem Destillieren im Vakuum ε-p-Tolyl-pentylchlorid und Benzonitril.

4. ***2-Amino-1.4-dipropyl-benzol, 2.5-Dipropyl-anilin*** $C_{12}H_{19}N$, Formel VI. *B.* In geringer Menge neben 2.5-Dipropyl-acetophenon beim Kochen von 2.5-Dipropyl-acetophenon-oxim mit 17—18%iger Salzsäure (v. AUWERS, LECHNER, BUNDESMANN, *B.* **58**, 49).

2-Benzamino-1.4-dipropyl-benzol $C_{19}H_{23}ON = (C_2H_5\cdot CH_2)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Petroläther). F: 81—83° (v. AUWERS, LECHNER, BUNDESMANN, *B.* **58**, 49). — Leicht löslich in Alkohol.

5. ***1-[γ-Amino-propyl]-4-isopropyl-benzol, 3-Amino-1-[4-isopropyl-phenyl]-propan, γ-[4-Isopropyl-phenyl]-propylamin*** $C_{12}H_{19}N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_3 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von β-[4-Isopropyl-phenyl]-propionitril mit Natrium in Alkohol (v. BRAUN, WIRZ, *B.* **60**, 108). — Kp_{20}: 143°. Zieht lebhaft Kohlendioxyd an. — Hydrochlorid $C_{12}H_{19}N + HCl$. F: 196°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — Pikrat. F: 122°. Leicht löslich in Alkohol.

3-Benzamino-1-[4-isopropyl-phenyl]-propan $C_{19}H_{23}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 71° (v. BRAUN, WIRZ, *B.* **60**, 108).

N-[γ-(4-Isopropyl-phenyl)-propyl]-glycin $C_{14}H_{21}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. — Hydrochlorid. *B.* Beim Eindampfen des Äthylesters (s. u.) mit Salzsäure (v. BRAUN, WIRZ, *B.* **60**, 109). F: 210°.

Äthylester $C_{16}H_{25}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus γ-[4-Isopropyl-phenyl]-propylamin und Bromessigsäure-äthylester (v. BRAUN, WIRZ, *B.* **60**, 109). — Siedet unter 20 mm Druck zwischen 205° und 210°.

N-Benzolsulfonyl-N-[γ-(4-isopropyl-phenyl)-propyl]-glycin $C_{20}H_{25}O_4NS = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_3 \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von N-[γ-(4-Isopropyl-phenyl)-propyl]-glycin-hydrochlorid mit Benzolsulfochlorid und Alkali (v. BRAUN, WIRZ, *B.* **60**, 109). — Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 101°. — Gibt beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Nitrobenzol und Umsetzen des erhaltenen Chlorids mit Aluminiumchlorid das N-Benzol-sulfonyl-Derivat des Isopropyl-asymm.-homotetrahydroisochinolins (Formel VII; Syst. Nr. 3065).

6. ***2-Amino-dicyclohexenyl-(1.1')*** $C_{12}H_{19}N =$
$H_2C<\begin{matrix}CH_2 \cdot CH\\CH_2 \cdot CH_2\end{matrix}>C \cdot C<\begin{matrix}C(NH_2) \cdot CH_2\\CH_2 — CH_2\end{matrix}>CH_2$.

2-Dimethylamino-dicyclohexenyl-(1.1') $C_{14}H_{23}N = C_6H_9 \cdot C_6H_8 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Destillation von 9.9-Dimethyl-$\Delta^{10(11)}$-dekahydro-carbazoliumhydroxyd (Syst. Nr. 3056) (v. BRAUN, RITTER, *B.* **55**, 3798). — Kp_{15}: 148°. — Zersetzt sich langsam beim Aufbewahren, rasch beim Erwärmen mit 10%iger Schwefelsäure unter Bildung von 1-Δ^1-Cyclohexenyl-cyclohexanon-(2)(?) (vgl. E II **7**, 136) und Dimethylamin. — Pikrat. Krystalle (aus Alkohol). F: 157°.

2-Methyläthylamino-dicyclohexenyl-(1.1') $C_{15}H_{25}N = C_6H_9 \cdot C_6H_8 \cdot N(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (v. BRAUN, RITTER, *B.* **55**, 3801). — Wahrscheinlich nicht einheitlich. Kp_{12}: 148—150°.

8. Amine $C_{13}H_{21}N$.

1. ***3-Amino-3-methyl-1-phenyl-hexan*** $C_{13}H_{21}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH_2$.

3-Diäthylamino-3-methyl-1-phenyl-hexan $C_{17}H_{29}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Neben anderen Produkten bei gleichzeitiger Einw. von Benzylchlorid und Methylmagnesiumjodid auf N.N-Diäthyl-butyramid in Toluol (MONTAGNE, *C. r.* **187**, 130; *A. ch.* [10] **13**, 101, 107). — Viscose Flüssigkeit. Kp_{10}: 163°. Unlöslich in Wasser. — Färbt sich rasch gelb. — Chloroaurat $C_{17}H_{29}N + HAuCl_4$. Goldgelbe Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). F: 101°. — Pikrat $C_{17}H_{29}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 99°. Unlöslich in Äther, in der Kälte schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in Methanol, Benzol und Essigester.

2. ***5-Amino-1-[2.5-dimethyl-phenyl]-pentan, 2-[ε-Amino-n-amyl]-p-xylol, ε-[2.5-Dimethyl-phenyl]-n-amyl-amin*** $C_{13}H_{21}N$, Formel VIII auf S. 648. *B.* Durch Erhitzen des Benzoylderivats mit konz. Salzsäure auf 120—130° (v. BRAUN, KÜHN, *B.* **60**, 2565). — Kp_{12}: 146—148°. Kaum löslich in Wasser. — Pikrat. Krystalle. F: 155°.

5-Benzamino-1-[2.5-dimethyl-phenyl]-pentan $C_{20}H_{25}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von 5-Chlor-1-benzamino-pentan mit p-Xylol und Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad (v. BRAUN, KÜHN, *B.* **60**, 2565). — Zähes gelbliches Öl. Kp_1: 235—238°.

9. Amine $C_{14}H_{23}N$.

1. ***2-Aminomethyl-1-phenyl-heptan, 1-Amino-2-benzyl-heptan, β-Benzyl-heptylamin*** $C_{14}H_{23}N = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

1-Dimethylamino-2-benzyl-heptan, Dimethyl-[β-benzyl-heptyl]-amin $C_{16}H_{27}N = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Reduktion von 1.1-Dimethyl-3-pentyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumchlorid (Syst. Nr. 3065) mit Natriumamalgam (v. BRAUN, *B.* **56**, 1571). — Kp_{11}: 147—149°. — Pikrat. Krystalle. F: 97°.

Trimethyl-[β-benzyl-heptyl]-ammoniumhydroxyd $C_{17}H_{31}ON$ = $CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Jodid $C_{17}H_{30}N\cdot I$. Krystalle (aus Wasser). F: 95° (v. BRAUN, *B.* 56, 1572).

2. ***4-Amino-1.3-dibutyl-benzol, 2.4-Dibutyl-anilin*** $C_{14}H_{23}N$, Formel IX. *B.* Eine Verbindung, der wahrscheinlich diese Konstitution zukommt, entsteht neben anderen Produkten bei längerem Erhitzen von Anilin mit Butylalkohol und Zinkchlorid unter Druck auf 230—240° (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* 117, 110, 123). — Sulfat. Schwer löslich.

VIII. (Benzolring mit CH_3, $[CH_2]_5\cdot NH_2$, CH_3) IX. (Benzolring mit $[CH_2]_3\cdot CH_3$, $[CH_2]_3\cdot CH_3$, NH_2) X. (Benzolring mit $[CH_2]_3\cdot CH_3$, NH_2, $[CH_2]_3\cdot CH_3$)

3. ***2-Amino-1.4-dibutyl-benzol, 2.5-Dibutyl-anilin*** $C_{14}H_{23}N$, Formel X. *B.* Bei der Reduktion von 2-Nitro-1.4-dibutyl-benzol mit Eisenspänen in warmer Essigsäure (MORGAN, HICKINBOTTOM, *Soc.* 119, 1892). — Flüssigkeit von schwachem, pilzartigem Geruch. Mit Wasserdampf flüchtig. — Hydrochlorid. Nadeln (aus verd. Salzsäure). Löslich in Wasser und Chloroform. — Sulfat. Schwer löslich.

2-Benzamino-1.4-dibutyl-benzol $C_{21}H_{27}ON = (C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 116° (MORGAN, HICKINBOTTOM, *Soc.* 119, 1893).

10. Amine $C_{22}H_{39}N$.

x-Amino-1-hexadecyl-benzol, x-Cetyl-anilin $C_{22}H_{39}N = CH_3\cdot[CH_2]_{15}\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ (H 1186). Gelbliche Krystalle (aus Benzol). F: 53,5—54° (ADAM, *Pr. roy. Soc.* [A] 103, 686; *C.* 1923 III, 1294). Ausbreitung der Base und des Hydrochlorids auf Wasser und auf 0,02n-Salzsäure: A. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Benzol).

Acetylderivat $C_{24}H_{41}ON = CH_3\cdot[CH_2]_{15}\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 1186). Ausbreitung auf Wasser: ADAM, *Pr. roy. Soc.* [A] 103, 686; *C.* 1923 III, 1294. [GRIMM]

5. Monoamine $C_nH_{2n-7}N$.

1. Amine C_8H_9N.

1. ***2-Amino-1-vinyl-benzol, 2-Amino-styrol, 2-Vinyl-anilin*** $C_8H_9N = CH_2:CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ (H 1187). *B.* Durch Destillation von 2-Amino-β-phenäthylalkohol mit gepulvertem Kaliumhydroxyd unter vermindertem Druck (SABETAY, TCHANG, *Bl.* [4] 45, 848). — Flüssigkeit. Riecht anilinartig und schmeckt brennend und bitter. Kp_8: 97—98°. D_{21}^{21}: 1,015. n_D^{21}: 1,6130. Färbt sich an der Luft gelb. — C_8H_9N+HCl. Citronengelbes Pulver (aus Alkohol + Äther). Löslich in Wasser.

2. ***4-Amino-1-vinyl-benzol, 4-Amino-styrol, 4-Vinyl-anilin*** $C_8H_9N = CH_2:CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ (H 1187). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (SABETAY, TCHANG, *Bl.* [4] 45, 845). — Krystallmasse. Riecht anilinartig und schmeckt brennend und bitter. F: ca. 23,5°. Kp_4: 98—100°. D_{21}^{21}: 1,012. $n_D^{21,5}$: 1,6250. Leicht löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol. Mit Wasserdampf flüchtig. — Gibt mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff einen nicht näher untersuchten Niederschlag. — C_8H_9N+HCl. Citronengelbe Krystalle (aus Alkohol + Äther). Löslich in Alkohol, Methanol und Wasser, unlöslich in Essigester, Petroläther, Benzol und Chloroform.

4-Dimethylamino-styrol $C_{10}H_{13}N = CH_2:CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Bis-jodmethylat des Dimethyl-[4-dimethylamino-β-phenäthyl]-amins durch Behandeln mit Silberoxyd und Destillieren des Reaktionsprodukts im Vakuum (v. BRAUN, BLESSING, *B.* 56, 2161). — Scharf riechendes Öl. Kp: 90—91° [1]). D_4^{16}: 0,9623. — Färbt sich beim Aufbewahren gelblich. Entfärbt eiskalte schwefelsaure Permanganat-Lösung augenblicklich. Gibt mit Brom in Schwefelkohlenstoff einen sehr hygroskopischen, in Wasser löslichen Niederschlag. — Hydrochlorid. Ölig. — Chloroplatinat $2C_{10}H_{13}N+H_2PtCl_6$. F: 150°. Leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_{10}H_{13}N+C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 120—121°.

3. ***ω-Amino-styrol, β-Amino-styrol, Styrylamin*** $C_8H_9N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot NH_2$.

[1]) Vermutlich im Vakuum; im Original ist kein Druck angegeben.

ω-Benzamino-styrol, β-Benzamino-styrol, N-Styryl-benzamid $C_{15}H_{13}ON = C_6H_5·CH:CH·NH·CO·C_6H_5$ bzw. $C_6H_5·CH_2·CH:N·CO·C_6H_5$ s. E II 9, 169.

ω-[2-Carboxy-benzamino]-styrol, N-Styryl-phthalamidsäure $C_{16}H_{13}O_3N = C_6H_5·CH:CH·NH·CO·C_6H_4·CO_2H$ bzw. $C_6H_5·CH_2·CH:N·CO·C_6H_4·CO_2H$ s. E II 9, 601.

Styrylcarbamidsäure-methylester $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_5·CH:CH·NH·CO_2·CH_3$ bzw. $C_6H_5·CH_2·CH:N·CO_2·CH_3$ s. E II 7, 228.

Styrylharnstoff $C_9H_{10}ON_2 = C_6H_5·CH:CH·NH·CO·NH_2$ bzw. $C_6H_5·CH_2·CH:N·CO·NH_2$ s. E II 7, 228.

N.N′-Distyryl-harnstoff $C_{17}H_{16}ON_2 = (C_6H_5·CH:CH·NH)_2CO$ bzw. $(C_6H_5·CH_2·CH:N)_2CO$ s. E II 7, 228.

Distyryl-cyanamid $C_{17}H_{14}N_2 = (C_6H_5·CH:CH)_2N·CN$. *B.* Bei längerem Schütteln von Natriumcyanamid mit Styrylbromid in kaltem Wasser (STAUDINGER, D.R.P. 404174; *C.* **1925** I, 1242; *Frdl.* **14**, 1443). — Krystalle. F: 82°.

Styrylisocyanat $C_9H_7ON = C_6H_5·CH:CH·N:CO$ (H 1188; E I 508). Gibt beim Erwärmen mit Wasser auf 50° N.N′-Distyryl-harnstoff (JONES, MASON, *Am. Soc.* **49**, 2531).

[3-Nitro-styryl]-carbamidsäure-methylester $C_{10}H_{10}O_4N_2 = O_2N·C_6H_4·CH:CH·NH·CO_2·CH_3$ bzw. $O_2N·C_6H_4·CH_2·CH:N·CO_2·CH_3$ s. E II 7, 229.

N-p-Tolyl-N′-[3-nitro-styryl]-harnstoff $C_{16}H_{15}O_3N_3 = O_2N·C_6H_4·CH:CH·NH·CO·NH·C_6H_4·CH_3$ bzw. $O_2N·C_6H_4·CH_2·CH:N·CO·NH·C_6H_4·CH_3$ s. S. 512.

2. Amine $C_9H_{11}N$.

1. ***1³-Amino-1-propenyl-benzol, 3-Amino-1-phenyl-propen-(1), γ-Phenyl-allylamin, Cinnamylamin*** $C_9H_{11}N = C_6H_5·CH:CH·CH_2·NH_2$.

Methyl-cinnamyl-amin $C_{10}H_{13}N = C_6H_5·CH:CH·CH_2·NH·CH_3$ (H 1189). *B.* Beim Erwärmen von Cinnamylbromid mit 6 Mol Methylamin in Benzol auf 100° (v. BRAUN, ENGEL, *A.* **436**, 312). — Leicht bewegliche Flüssigkeit von intensiv basischem Geruch. Kp_{12}: 110° bis 112°. — Gibt ein öliges Hydrochlorid und ein öliges Pikrat.

Dimethyl-cinnamyl-amin $C_{11}H_{15}N = C_6H_5·CH:CH·CH_2·N(CH_3)_2$ (H 1189; E I 509). *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen der nicht näher beschriebenen Verbindung aus Cinnamylchlorid und Hexamethylentetramin mit Ameisensäure (SOMMELET, GUIOTH, *C. r.* **174**, 689).

Äthyl-cinnamyl-amin $C_{11}H_{15}N = C_6H_5·CH:CH·CH_2·NH·C_2H_5$. *B.* s. S. 650 bei Äthyl-tricinnamyl-ammoniumhydroxyd. — Leicht bewegliche, basisch riechende Flüssigkeit. Kp_9: 129—131° (v. BRAUN, BRAUNSDORF, *B.* **54**, 2086). — Hydrochlorid. F: 163°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Chloroplatinat $2C_{11}H_{15}N+H_2PtCl_6$. Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 206°. — Pikrat $C_{11}H_{15}N+C_6H_3O_7N_3$. Dunkelgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 120°. In Alkohol leichter löslich als das Pikrolonat. — Pikrolonat. Prismen (aus Alkohol). F: 215—216°.

Methyl-allyl-cinnamyl-amin $C_{13}H_{17}N = C_6H_5·CH:CH·CH_2·N(CH_3)·CH_2·CH:CH_2$. *B.* Bei der Einw. von 2 Mol Methyl-cinnamyl-amin auf 1 Mol Allylbromid (v. BRAUN, ENGEL, *A.* **436**, 313). — Gelbliche Flüssigkeit von intensiv basischem Geruch. Kp_{11}: 166—168°. — Liefert beim Erwärmen mit Bromcyan Methyl-allyl-cyanamid, Cinnamylbromid und Methyl-allyl-dicinnamyl-ammoniumbromid (S. 650). — Die Salze sind ölig.

Methyl-β-butenyl-cinnamyl-amin $C_{14}H_{19}N = C_6H_5·CH:CH·CH_2·N(CH_3)·CH_2·CH:CH·CH_3$. *B.* Bei der Einw. von 2 Mol Methyl-cinnamyl-amin auf 1 Mol Crotylbromid (v. BRAUN, ENGEL, *A.* **436**, 313). — Gelbliche Flüssigkeit von intensiv basischem Geruch. Kp_{10}: 180—182°. — Reagiert mit Bromcyan analog der vorangehenden Verbindung. — Die Salze sind ölig.

Cinnamylanilin $C_{15}H_{15}N = C_6H_5·CH:CH·CH_2·NH·C_6H_5$. *B.* Bei längerem Behandeln von Cinnamylbromid mit überschüssigem Anilin in Äther, zuletzt auf dem Wasserbad (v. BRAUN, TAUBER, *A.* **458**, 107). — Krystalle. F: 21°. Kp_3: 178°; Kp_{12}: 200—202°. — Gibt mit Bromcyan in Äther Phenyl-cinnamyl-cyanamid. — Hydrochlorid $C_{15}H_{15}N+HCl$. F: 185°. Schwer löslich in verd. Salzsäure. — Hydrobromid $C_{15}H_{15}N+HBr$. F: 156°. — Pikrat. Krystalle. F: 137°.

Methyl-[4-methyl-benzyl]-cinnamyl-amin $C_{18}H_{21}N = C_6H_5·CH:CH·CH_2·N(CH_3)·CH_2·C_6H_4·CH_3$. *B.* Aus Methyl-[4-methyl-benzyl]-amin und Cinnamylbromid (v. BRAUN, ENGEL, *A.* **436**, 311). — Dickes Öl. Kp_{12}: 218—220°. — Liefert beim Erwärmen mit Bromcyan 4-Methyl-benzylbromid, geringe Mengen Methyl-cinnamyl-cyanamid und andere Produkte (v. BR., E., *A.* **436**, 317). — Die Salze sind ölig.

Äthyl-dicinnamyl-amin $C_{20}H_{23}N = (C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2)_2N\cdot C_2H_5$ (H 1190). *B.* s. u. bei Äthyl-tricinnamyl-ammoniumhydroxyd. — Krystallmasse. F: 44—45° (v. BRAUN, BRAUNSDORF, *B.* 54, 2085). Kp: 235—240°. — Hydrochlorid. Ölig. Schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_{20}H_{23}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 125—126°.

Methyl-allyl-dicinnamyl-ammoniumhydroxyd $C_{22}H_{27}ON = (C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2)_2N(CH_3)(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht neben anderen Produkten beim Erwärmen von Methyl-allyl-cinnamyl-amin mit Bromcyan (v. BRAUN, ENGEL, *A.* 436, 315). — Bromid. Öl. — Chloroplatinat $2C_{22}H_{26}N\cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle. F: 85°.

Methyl-β-butenyl-dicinnamyl-ammoniumhydroxyd $C_{23}H_{29}ON = (C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2)_2N(CH_3)(CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_3)\cdot OH$. — Bromid $C_{23}H_{28}N\cdot Br$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen von Methyl-β-butenyl-cinnamyl-amin mit Bromcyan auf dem Wasserbad (v. BRAUN, ENGEL, *A.* 436, 314). — Niederschlag (aus Alkohol + Äther). F: 79°.

Äthyl-tricinnamyl-ammoniumhydroxyd $C_{29}H_{33}ON = (C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2)_3N(C_2H_5)\cdot OH$ (H 1190). — Bromid $C_{29}H_{32}N\cdot Br$. *B.* Neben Äthyl-dicinnamyl-amin und wenig Äthyl-cinnamyl-amin beim Erhitzen von Cinnamylbromid mit überschüssigem Äthylamin in Benzol im Rohr auf 100° (v. BRAUN, BRAUNSDORF, *B.* 54, 2085).

Äthyl-[β-oxy-äthyl]-cinnamyl-amin, β-[Äthylcinnamylamino]-äthylalkohol $C_{13}H_{19}ON = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von Äthyl-cinnamyl-amin mit Äthylenoxyd in wasserhaltigem Chloroform auf 60° (v. BRAUN, BRAUNSDORF, *B.* 54, 2086). — Ziemlich dickflüssige, eigenartig riechende Flüssigkeit. Destilliert unter 10 mm Druck bei 180° bis 200° unter Zersetzung.

4-Nitro-benzoat $C_{20}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Dickes gelbes, in der Kälte erstarrendes Öl (v. BRAUN, BRAUNSDORF, *B.* 54, 2087). — Pikrolonat $C_{20}H_{22}O_4N_2 + C_{10}H_8O_5N_4$. Schwer löslich in heißem Alkohol.

Methyl-cinnamyl-cyanamid $C_{11}H_{12}N_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CN$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen von Methyl-[4-methyl-benzyl]-cinnamyl-amin oder von Methyl-[4-phenyl-benzyl]-cinnamyl-amin mit Bromcyan (v. BRAUN, ENGEL, *A.* 436, 318).

Phenyl-cinnamyl-cyanamid $C_{16}H_{14}N_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus Cinnamylanilin und Bromcyan in Äther (v. BRAUN, TAUBER, *A.* 458, 107). — F: 82—83°.

Phenyl-cinnamyl-nitrosamin $C_{15}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot C_6H_5$. Krystalle. F: 68—69° (v. BRAUN, TAUBER, *A.* 458, 107).

2. ***4-Amino-1-isopropenyl-benzol, 4-Isopropenyl-anilin*** $C_9H_{11}N = CH_2:C(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Durch Erwärmen von 2.2-Bis-[4-amino-phenyl]-propan mit einigen Tropfen verd. Salzsäure oder Schwefelsäure und Destillation unter vermindertem Druck (v. BRAUN, *A.* 472, 11, 39). — Bewegliches Öl. Siedet im Vakuum zwischen 125° und 130°. D_4^{20}: 1,0320. — Geht schon bei Raumtemperatur, rascher bei 100°, in dimeres 4-Isopropenyl-anilin (Syst. Nr. 1788) über (v. BR., *A.* 472, 13, 40). — Hydrochlorid. F: 230—235°. — Pikrat. Krystalle. F: 180°.

4-Methylamino-1-isopropenyl-benzol, N-Methyl-4-isopropenyl-anilin $C_{10}H_{13}N = CH_2:C(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (v. BRAUN, *A.* 472, 42). — Bewegliches Öl. Kp_{14}: 123—125°. Verändert sich beim Erhitzen sehr langsam. — Hydrochlorid. Öl. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat. Krystalle. F: 147°.

4-Dimethylamino-1-isopropenyl-benzol, N.N-Dimethyl-4-isopropenyl-anilin $C_{11}H_{15}N = CH_2:C(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (v. BRAUN, *A.* 472, 43). — F: 74°. Kp_{15}: 120—122°. Ziemlich beständig beim Aufbewahren und beim Erhitzen. — Hydrochlorid. Etwas hygroskopisch. F: 122°. — Pikrat. F: 96°. Schwer löslich in Alkohol.

4-Acetamino-1-isopropenyl-benzol, N-Acetyl-4-isopropenyl-anilin $C_{11}H_{13}ON = CH_2:C(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzung von 4-Isopropenyl-anilin mit überschüssigem Acetanhydrid (v. BRAUN, *A.* 472, 39). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 110—111°.

N-Phenyl-N'-[4-isopropenyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{16}H_{16}N_2S = CH_2:C(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Isopropenyl-anilin und Phenylsenföl unter Kühlung (v. BRAUN, *A.* 472, 40). — Krystalle (aus Alkohol). F: 137°.

3. ***1^1-Amino-1-methyl-2-vinyl-benzol, 2-Vinyl-benzylamin*** $C_9H_{11}N = CH_2:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH_2$.

Dimethyl-[2-vinyl-benzyl]-amin $C_{11}H_{15}N = CH_2:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$ (H 1191; E I 509). Gibt mit Brom in eiskaltem Chloroform 2.2-Dimethyl-1-brommethyl-isoindolinium-bromid (Syst. Nr. 3062) (v. BRAUN, TEUFFERT, *B.* 61, 1097; vgl. a. FERRATINI, *G.* 23 II [1893], 413).

H 1191, Z. 21 v. o. statt „$C_{11}H_{14}NBr + HBr$" *lies* „$C_{11}H_{14}NBr_3 + HBr$".

4. ***1-Amino-indan, 1-Amino-hydrinden, α-Hydrindylamin, α-Indanylamin*** $C_9H_{11}N = C_6H_4<{CH_2 \atop CH(NH_2)}>CH_2$. Inaktive Form (H 1191). *B.* Neben etwas Di-α-hydrindylamin (S. 654) beim Behandeln von 1-Chlor-hydrinden mit flüssigem Ammoniak im Rohr bei Raumtemperatur (COURTOT, DONDELINGER, *C. r.* 178, 493; *A. ch.* [10] 4, 235, 237). — Kp_8: 96—97°; D_4^{15}: 1,0380; n_D^{15}: 1,5619 (C., D., *C. r.* 178, 494; *Bl.* [4] 37, 116; *A. ch.* [10] 4, 240, 328). Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b bei 25°: $5,75 \times 10^{-7}$ (potentiometrisch bestimmt) (BOURGEAUD, D., *C. r.* 179, 1160; *Bl.* [4] 37, 278, 283; C., D., *A. ch.* [10] 4, 298, 312). — Bildet mit Chlorwasserstoff Nebel (C., D., *A. ch.* [10] 4, 243). Das Nitrat liefert bei allmählichem Eintragen in konz. Schwefelsäure bei —10° bis 0° 6-Nitro-1-amino-hydrinden (S. 654) (INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* 123, 1474, 1483). — Pharmakologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 832. — Hydrochlorid $C_9H_{11}N + HCl$. Schwer löslich in Äther (C., D., *A. ch.* [10] 4, 239, 297). — Nitrat. Nadeln (aus Wasser). F: 135—138° (Zers.) (I., P.). — Carbonat. Krystalle (C., D., *A. ch.* [10] 4, 243).

1-Methylamino-hydrinden, Methyl-α-hydrindyl-amin $C_{10}H_{13}N = C_9H_9 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 1-Chlor-hydrinden mit 2 Mol wasserfreiem Methylamin im Rohr bei Raumtemperatur (COURTOT, DONDELINGER, *C. r.* 178, 494; *A. ch.* [10] 4, 246). — Flüssigkeit von methylanilinähnlichem Geruch. Kp_{15}: 106—107°; D_4^{15}: 0,9981; n_D^{15}: 1,5411 (C., D., *C. r.* 178, 494; *Bl.* [4] 37, 116; *A. ch.* [10] 4, 247, 248, 328). Absorptionsspektrum in Alkohol: C., D., *Bl.* [4] 37, 120; *A. ch.* [10] 4, 333. Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b bei 25°: $5,65 \times 10^{-8}$ (potentiometrisch bestimmt) (BOURGEAUD, D., *C. r.* 179, 1160; *Bl.* [4] 37, 278, 283; C., D., *A. ch.* [10] 4, 298, 312). — Pharmakologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 833. — Hydrochlorid $C_{10}H_{13}N + HCl$. Krystalle (aus Äther). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther und Benzol (C., D., *A. ch.* [10] 4, 295, 298). — Saures Oxalat $C_{10}H_{13}N + C_2H_2O_4$. Krystalle (aus Äther). Leicht löslich in Wasser (C., D., *A. ch.* [10] 4, 325).

1-Dimethylamino-hydrinden, Dimethyl-α-hydrindyl-amin $C_{11}H_{15}N = C_9H_9 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (COURTOT, DONDELINGER, *C. r.* 178, 494; *A. ch.* [10] 4, 249). — Flüssigkeit von leicht ammoniakalischem Geruch. Kp_{10}: 99—100°; D_4^{15}: 0,9803; n_D^{15}: 1,5357 (C., D., *Bl.* [4] 37, 116; *A. ch.* [10] 4, 250, 328). Absorptionsspektrum in Alkohol: C., D., *Bl.* [4] 37, 120; *A. ch.* [10] 4, 333. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Nitrobenzol (C., D., *A. ch.* [10] 4, 250). Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b bei 25°: $1,7 \times 10^{-7}$ (potentiometrisch bestimmt) (BOURGEAUD, D., *C. r.* 179, 1160; *Bl.* [4] 37, 278, 283; C., D., *A. ch.* [10] 4, 298, 313). — Hydrochlorid $C_{11}H_{15}N + HCl$. Krystalle (aus Äther). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther und Benzol (C., D., *A. ch.* [10] 4, 298). — Saures Oxalat $C_{11}H_{15}N + C_2H_2O_4$. Krystalle (aus Äther). Leicht löslich in Wasser (C., D., *A. ch.* [10] 4, 326).

Inaktives Trimethyl-α-hydrindyl-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{19}ON = C_9H_9 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Jodid $C_{12}H_{18}N \cdot I$ (H 1194). *B.* Aus 1-Methylamino-hydrinden oder 1-Dimethylamino-hydrinden und Methyljodid in Äther (COURTOT, DONDELINGER, *C. r.* 178, 494; *A. ch.* [10] 4, 248, 250). — F: 198°.

1-Äthylamino-hydrinden, Äthyl-α-hydrindyl-amin $C_{11}H_{15}N = C_9H_9 \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von 1-Chlor-hydrinden mit 2 Mol Äthylamin im Rohr, zuletzt auf dem Wasserbad (COURTOT, DONDELINGER, *C. r.* 178, 494; *A. ch.* [10] 4, 251). — Flüssigkeit von charakteristischem, schwach ammoniakalischem Geruch. Kp_7: 106—107°; D_4^{15}: 0,9846; n_D^{15}: 1,5342 (C., D., *Bl.* [4] 37, 116; *A. ch.* [10] 4, 253). Absorptionsspektrum in Alkohol: C., D., *Bl.* [4] 37, 121; *A. ch.* [10] 4, 334. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Nitrobenzol und Schwefelkohlenstoff (C., D., *A. ch.* [10] 4, 252). Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b bei 25°: $2,7 \times 10^{-7}$ (potentiometrisch bestimmt) (BOURGEAUD, D., *C. r.* 179, 1160; *Bl.* [4] 37, 278, 283; C., D., *A. ch.* [10] 4, 298, 313). — Hydrochlorid $C_{11}H_{15}N + HCl$. Krystalle (aus Äther). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther und Benzol (C., D., *A. ch.* [10] 4, 295, 298). — Saures Oxalat $C_{11}H_{15}N + C_2H_2O_4$. Krystalle (aus Äther). Leicht löslich in Wasser (C., D., *A. ch.* [10] 4, 326).

1-Diäthylamino-hydrinden, Diäthyl-α-hydrindyl-amin $C_{13}H_{19}N = C_9H_9 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (COURTOT, DONDELINGER, *C. r.* 178, 494; *A. ch.* [10] 4, 253). — Flüssigkeit von ammoniakalischem Geruch. Kp_8: 112—113° (C., D., *C. r.* 178, 494); Kp_{19}: 131—132°; D_4^{15}: 0,9541; n_D^{15}: 1,5218 (C., D., *Bl.* [4] 37, 116; *A. ch.* [10] 4, 254, 255, 328). Absorptionsspektrum in Alkohol: C., D., *Bl.* [4] 37, 121; *A. ch.* [10] 4, 334. Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform, Nitrobenzol und Schwefelkohlenstoff (C., D., *A. ch.* [10] 4, 254). Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b bei 25°: $5,2 \times 10^{-8}$ (potentiometrisch bestimmt) (BOURGEAUD, D., *C. r.* 179, 1160; *Bl.* [4] 37, 278, 283; C., D., *A. ch.* [10] 4, 299, 313). — Hydrochlorid $C_{13}H_{19}N + HCl$. Krystalle (aus Äther). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther und Benzol (C., D., *A. ch.* [10] 4, 295, 299).

1-Anilino-hydrinden, α-Hydrindyl-anilin $C_{15}H_{15}N = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{C_6H_4}>CH\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von 1-Chlor-hydrinden mit 2 Mol Anilin unter Kühlung (COURTOT, DONDELINGER, *C. r.* 177, 537; *A. ch.* [10] 4, 260). — Stäbchen (aus Alkohol). F: 42—43° (C., D., *A. ch.* [10] 4, 261). Kp_{15}: 202—203°; D_4^{15}: 1,0910; n_D^{15}: 1,6215 (C., D., *C. r.* 177, 537; *Bl.* [4] 37, 116; *A. ch.* [10] 4, 261, 328). Absorptionsspektrum in Alkohol: C., D., *Bl.* [4] 37, 122; *A. ch.* [10] 4, 335. Annähernde Löslichkeit bei 15° in 96%igem Alkohol: 4%, in Äther: 90%, in Benzol: 115%, in Chloroform: 65%, in Nitrobenzol: 85% und in Schwefelkohlenstoff: 105% (C., D., *A. ch.* [10] 4 261). Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b bei 25°: $6,25\times10^{-13}$ (potentiometrisch bestimmt) (BOURGEAUD, D., *C. r.* 179, 1161; *Bl.* [4] 37, 278, 285; C., D., *A. ch.* [10] 4, 299, 316). — Gibt beim Behandeln mit Natriumnitrit in alkal. Lösung eine ölige Nitrosoverbindung (C., D., *C. r.* 177, 538; *A. ch.* [10] 4, 261). — Hydrochlorid $C_{15}H_{15}N + HCl$. Nadeln (aus Äther). Sehr schwer löslich in Benzol (C., D., *A. ch.* [10] 4, 295, 299). — Saures Oxalat $C_{15}H_{15}N + C_2H_2O_4$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser (C., D., *A. ch.* [10] 4, 326).

1-[2-Nitro-anilino]-hydrinden $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_9H_9\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Behandeln von 1-Chlor-hydrinden mit 2 Mol 2-Nitro-anilin bei Raumtemperatur (COURTOT, DONDELINGER, *A. ch.* [10] 4, 275). — Krystalle (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 87—88°, die nach Abkühlen und Wiedererstarren bei 92,5—93,5° schmelzen; Krystalle aus Äther schmelzen sogleich bei 92,5—93,5° (C., D., *A. ch.* [10] 4, 276). Absorptionsspektrum in Alkohol: C., D., *Bl.* [4] 37, 128; *A. ch.* [10] 4, 341. Annähernde Löslichkeit bei 17° in 95%igem Alkohol: 10%, in Äther: 5%, in Benzol: 40%, in Chloroform: 20%, in Nitrobenzol: 25% und in Schwefelkohlenstoff: 20% (C., D., *A. ch.* [10] 4, 276). — Gibt beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung in Benzol Inden und 2-Nitro-anilin (C., D., *A. ch.* [10] 4, 300).

1-[3-Nitro-anilino]-hydrinden $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_9H_9\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (COURTOT, DONDELINGER, *A. ch.* [10] 4, 277). — Orangefarbene Blättchen (aus Äther). F: 137—138°. Schmilzt aus Alkohol umkrystallisiert erst bei 127—128°, nach Abkühlen und Wiedererstarren bei 137—138°. Absorptionsspektrum in Alkohol: C., D., *Bl.* [4] 37, 128; *A. ch.* [10] 4, 341. Annähernde Löslichkeit bei 17° in Alkohol: 0,2%, in Äther: 0,8%, in Benzol: 2%, in Chloroform: 3%, in Nitrobenzol: 3% und in Schwefelkohlenstoff: 1% (C., D., *A. ch.* [10] 4, 278). Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b bei 25°: $3,5\times10^{-15}$ (potentiometrisch bestimmt) (BOURGEAUD, D., *C. r.* 179, 1161; *Bl.* [4] 37, 285; C., D., *A. ch.* [10] 4, 303, 318). — Hydrochlorid $C_{15}H_{14}O_2N_2 + HCl$. Hellgraue Krystalle (aus Benzol) (C., D., *A. ch.* [10] 4, 295, 302).

1-[4-Nitro-anilino]-hydrinden $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_9H_9\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Behandeln von 1-Chlor-hydrinden mit 2 Mol 4-Nitro-anilin ohne Lösungsmittel bei 60° (COURTOT, DONDELINGER, *C. r.* 177, 538) oder in siedendem Benzol (C., D., *A. ch.* [10] 4, 279). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 126—127° (C., D., *C. r.* 177, 538; *A. ch.* [10] 4, 279). Absorptionsspektrum in Alkohol: C., D., *Bl.* [4] 37, 129; *A. ch.* [10] 4, 341. Annähernde Löslichkeit bei 17° in Alkohol: 0,5%, in Äther: 3%, in Benzol: 6%, in Chloroform: 16%, in Nitrobenzol: 14% und in Schwefelkohlenstoff: 1—2% (C., D., *A. ch.* [10] 4, 280). Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b bei 25°: $7,4\times10^{-16}$ (potentiometrisch bestimmt) (BOURGEAUD, D., *C. r.* 179, 1161; *Bl.* [4] 37, 285; C., D., *A. ch.* [10] 4, 304, 318). — Hydrochlorid $C_{15}H_{14}O_2N_2 + HCl$. Krystalle (aus Benzol). Sehr unbeständig. Dissoziiert an der Luft unter Gelbfärbung (C., D., *A. ch.* [10] 4, 295, 303).

1-Methylanilino-hydrinden, Methyl-α-hydrindyl-anilin $C_{16}H_{17}N = C_9H_9\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Chlor-hydrinden und Methylanilin (COURTOT, DONDELINGER, *A. ch.* [10] 4, 270). — Kp_{11}: 191—192°; D_4^{15}: 1,0790; n_D^{15}: 1,6165 (C., D., *Bl.* [4] 37, 116; *A. ch.* [10] 4, 271, 328). Absorptionsspektrum in Alkohol: C., D., *Bl.* [4] 37, 124; *A. ch.* [10] 4, 337. Bei 15° lösen sich in 100 cm^3 95%igem Alkohol ca. 6 g; in jedem Verhältnis mischbar mit Äther, Benzol, Chloroform, Nitrobenzol und Schwefelkohlenstoff (C., D., *A. ch.* [10] 4, 270).

1-Äthylanilino-hydrinden, Äthyl-α-hydrindyl-anilin $C_{17}H_{19}N = C_9H_9\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (COURTOT, DONDELINGER, *A. ch.* [10] 4, 271). — Kp_{12}: 193—194°; D_4^{15}: 1,0648; n_D^{15}: 1,6065 (C., D., *Bl.* [4] 37, 116; *A. ch.* [10] 4, 272, 328). Absorptionsspektrum in Alkohol: C., D., *Bl.* [4] 37, 125; *A. ch.* [10] 4, 338.

1-Diphenylamino-hydrinden, Diphenyl-α-hydrindyl-amin $C_{21}H_{19}N = C_9H_9\cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Entsteht bei der Umsetzung von 1-Chlor-hydrinden mit Diphenylamin in wenig Äther nur in geringer Menge (COURTOT, DONDELINGER, *A. ch.* [10] 4, 272). — Nadeln (aus Ligroin). F: 85° bis 86°. Sehr leicht löslich in Äther, weniger in Ligroin. Absorptionsspektrum in Alkohol: C., D., *Bl.* [4] 37, 127; *A. ch.* [10] 4, 340.

1-o-Toluidino-hydrinden, α-Hydrindyl-o-toluidin $C_{16}H_{17}N = C_9H_9\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzung von o-Toluidin mit 1-Chlor-hydrinden bei 0° (COURTOT, DONDELINGER, *C. r.* 177, 538; *A. ch.* [10] 4, 262) oder besser mit 1-Brom- oder 1-Jod-hydrinden bei —10° (C., D., *C. r.* 179, 1169; *A. ch.* [10] 4, 353, 359). — Krystalle (aus Alkohol). F: 70,5—71,5° (C., D., *A. ch.* [10] 4, 262). Kp_{15}: 201° (C., D., *Bl.* [4] 37, 116). Absorptionsspektrum in Alkohol: C., D.,

Bl. [4] **37**, 122; *A. ch.* [10] **4**, 335. Annähernde Löslichkeit bei 19° in 95%igem Alkohol: 3%, in Äther: 20%, in Benzol: 75%, in Chloroform: 55%, in Nitrobenzol: 40% und in Schwefelkohlenstoff: 55% (C., D., *A. ch.* [10] **4**, 263). Dichte und Brechungsindex einer Lösung in Benzol: C., D., *Bl.* [4] **37**, 115; *A. ch.* [10] **4**, 263, 327. Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b bei 25°: $6,7\times10^{-14}$ (potentiometrisch bestimmt) (BOURGEAUD, D., *C. r.* **179**, 1161; *Bl.* [4] **37**, 285; C., D., *A. ch.* [10] **4**, 300, 316). — Bei der Einw. von Methylmagnesiumbromid wird erst bei 120—125° 1 Mol Methan entwickelt (C., D., *A. ch.* [10] **4**, 332, 363). — Hydrochlorid $C_{16}H_{17}N + HCl$. Nadeln (aus Äther). Sehr schwer löslich in Benzol (C., D., *A. ch.* [10] **4**, 295, 300). — Saures Oxalat $C_{16}H_{17}N + C_2H_2O_4$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser (C., D., *A. ch.* [10] **4**, 326).

1-m-Toluidino-hydrinden, α-Hydrindyl-m-toluidin $C_{16}H_{17}N = C_9H_9\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzung von 1-Chlor-hydrinden mit 2 Mol m-Toluidin (COURTOT, DONDELINGER, *A. ch.* [10] **4**, 265). — Gelbliches viscoses Öl. Kp_9: 202—203°; Kp_{16}: 210—211°; D_4^{15}: 1,0743; n_D^{15}: 1,6122 (C., D., *Bl.* [4] **37**, 116; *A. ch.* [10] **4**, 265, 328). Absorptionsspektrum in Alkohol: C., D., *Bl.* [4] **37**, 123; *A. ch.* [10] **4**, 336. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Nitrobenzol und Schwefelkohlenstoff (C., D., *A. ch.* [10] **4**, 265). Dichte und Brechungsindex einer Lösung in Benzol: C., D., *A. ch.* [10] **4**, 266. Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b bei 25°: $3,1\times10^{-12}$ (potentiometrisch bestimmt) (BOURGEAUD, D., *C. r.* **179**, 1161; *Bl.* [4] **37**, 285; C., D., *A. ch.* [10] **4**, 300, 317). — Hydrochlorid $C_{16}H_{17}N + HCl$. Nadeln (aus Äther). Schwer löslich in Benzol (C., D., *A. ch.* [10] **4**, 295, 300).

1-p-Toluidino-hydrinden, α-Hydrindyl-p-toluidin $C_{16}H_{17}N = C_9H_9\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Chlor-hydrinden und p-Toluidin (COURTOT, DONDELINGER, *C. r.* **177**, 538; *A. ch.* [10] **4**, 266). — Krystalle (aus Alkohol). F: 65,5—66,5° (C., D., *A. ch.* [10] **4**, 267). Kp_{15}: 203° (C., D., *Bl.* [4] **37**, 116). Absorptionsspektrum in Alkohol: C., D., *Bl.* [4] **37**, 123; *A. ch.* [10] **4**, 336. Annähernde Löslichkeit bei 19° in 95%igem Alkohol: 4%, in Äther: 35%, in Benzol: 75%, in Chloroform: 65%, in Nitrobenzol: 55% und in Schwefelkohlenstoff: 80% (C., D., *A. ch.* [10] **4**, 267). Dichte und Brechungsindex einer Lösung in Benzol: C., D., *Bl.* [4] **37**, 117; *A. ch.* [10] **4**, 268, 329. Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b bei 25°: $6,3\times10^{-13}$ (potentiometrisch bestimmt) (BOURGEAUD, D., *C. r.* **179**, 1161; *Bl.* [4] **37**, 285; C., D., *A. ch.* [10] **4**, 300, 317). — Hydrochlorid $C_{16}H_{17}N + HCl$. Nadeln (aus Äther). Sehr schwer löslich in Benzol (C., D., *A. ch.* [10] **4**, 295, 300). — Saures Oxalat $C_{16}H_{17}N + C_2H_2O_4$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser (C., D., *A. ch.* [10] **4**, 326).

1-[Methyl-benzyl-amino]-hydrinden, Methyl-benzyl-α-hydrindyl-amin $C_{17}H_{19}N = C_9H_9\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Methylamino-hydrinden und Benzylchlorid, neben Inden (COURTOT, DONDELINGER, *A. ch.* [10] **4**, 258). — Farblose Flüssigkeit, die sich schnell gelb färbt. Kp_{17}: 197—198°; D_4^{15}: 1,0439; n_D^{15}: 1,5775 (C., D., *Bl.* [4] **37**, 116; *A. ch.* [10] **4**, 259, 328). Absorptionsspektrum in Alkohol: C., D., *Bl.* [4] **37**, 125; *A. ch.* [10] **4**, 338. Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform, Nitrobenzol und Schwefelkohlenstoff (C., D., *A. ch.* [10] **4**, 259). Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b bei 25°: $7,4\times10^{-8}$ (potentiometrisch bestimmt) (BOURGEAUD, D., *C. r.* **179**, 1161; *Bl.* [4] **37**, 285; C., D., *A. ch.* [10] **4**, 299, 319). — Hydrochlorid $C_{17}H_{19}N + HCl$. Krystalle (aus Äther) (C., D., *A. ch.* [10] **4**, 299). — Saures Oxalat $C_{17}H_{19}N + C_2H_2O_4$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser (C., D., *A. ch.* [10] **4**, 326).

1-Benzylanilino-hydrinden, Benzyl-α-hydrindyl-anilin $C_{22}H_{21}N = C_9H_9\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylanilin und 1-Chlor-hydrinden, zuletzt bei 70—75° (COURTOT, PETITCOLAS, *Bl.* [4] **39**, 457). — Prismen (aus Alkohol + Benzol). F: 75° (C., P., *Bl.* [4] **39**, 457, 461). Die Schmelze läßt sich unterkühlen. Kp_{16}: 255°. D_4^{80}: 1,0632. n_D^{80}: 1,6111. Absorptionsspektrum in Alkohol: C., P., *Bl.* [4] **39**, 467. — Ist am Licht beständig.

1-[Benzyl-o-toluidino]-hydrinden, Benzyl-α-hydrindyl-o-toluidin $C_{23}H_{23}N = C_9H_9\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (COURTOT, PETITCOLAS, *Bl.* [4] **39**, 457). — Krystalle (aus Alkohol). F: 95° (C., P., *Bl.* [4] **39**, 458, 461). Die Schmelze läßt sich unterkühlen. Kp_{14}: 253—255°. D_4^{80}: 1,0416; n_D^{80}: 1,5877 (unterkühlte Schmelze). Absorptionsspektrum in Alkohol: C., P., *Bl.* [4] **39**, 468. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol und Ligroin, ziemlich leicht in siedendem Alkohol (C., P., *Bl.* [4] **39**, 458). — Verändert sich am Licht und an der Luft nur wenig.

1-[Benzyl-m-toluidino]-hydrinden, Benzyl-α-hydrindyl-m-toluidin $C_{23}H_{23}N = C_9H_9\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (COURTOT, PETITCOLAS, *Bl.* [4] **39**, 458). — Nadeln (aus Alkohol). F: 57,5—58°; Kp_{16}: 261—262°; D_4^{80}: 1,0486; n_D^{80}: 1,6041 (C., P., *Bl.* [4] **39**, 458, 461). Absorptionsspektrum in Alkohol: C., P., *Bl.* [4] **39**, 468.

1-[Benzyl-p-toluidino]-hydrinden, Benzyl-α-hydrindyl-p-toluidin $C_{23}H_{23}N = C_9H_9\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzyl-p-toluidin und 1-Chlor-hydrinden bei Raumtemperatur (COURTOT, PETITCOLAS, *Bl.* [4] **39**, 458). — Krystalle (aus Alkohol). F: 76° (C., P., *Bl.* [4] **39**,

459, 461). Die Schmelze läßt sich unterkühlen. Kp_{16}: 264—266°. D_4^{20}: 1,0493; n_D^{20}: 1,6035. Absorptionsspektrum in Alkohol: C., P., *Bl.* [4] **39**, 469. Sehr leicht löslich in Benzol, Äther und Ligroin, leicht in siedendem Alkohol.

1-asymm.-m-Xylidino-hydrinden, α-Hydrindyl-asymm.-m-xylidin $C_{17}H_{19}N$ = $C_9H_9\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus 1 Mol 1-Chlor-hydrinden und 2 Mol asymm. m-Xylidin analog der vorangehenden Verbindung (Courtot, Dondelinger, *C. r.* **177**, 538; *A. ch.* [10] **4**, 268). — Öl. Kp_{17}: 218°; D_4^{15}: 1,0600; n_D^{15}: 1,6037 (C., D., *C. r.* **177**, 538; *Bl.* [4] **37**, 116; *A. ch.* [10] **4**, 269, 328). Absorptionsspektrum in Alkohol: C., D., *Bl.* [4] **37**, 124; *A. ch.* [10] **4**, 337. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Nitrobenzol (C., D., *A. ch.* [10] **4**, 269). Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b bei 25°: 2×10^{-13} (potentiometrisch bestimmt) (Bourgeaud, D., *C. r.* **179**, 1161; *Bl.* [4] **37**, 285; C., D., *A. ch.* [10] **4**, 300, 319). — Hydrochlorid $C_{17}H_{19}N+HCl$. Nadeln (aus Äther). Sehr schwer löslich in Benzol (C., D., *A. ch.* [10] **4**, 300).

Di-α-hydrindyl-amin $C_{18}H_{19}N$ = $(C_9H_9)_2NH$. *B.* In geringer Menge neben α-Hydrindylamin beim Behandeln von 1-Chlor-hydrinden mit flüssigem Ammoniak im Rohr bei Raumtemperatur (Courtot, Dondelinger, *C. r.* 178, 494; *A. ch.* [10] 4, 244). — Stäbchen (aus Alkohol). F: 84—85° (C., D., *C. r.* **178**, 494; *A. ch.* [10] **4**, 244). Absorptionsspektrum in Alkohol: C., D., *Bl.* [4] **37**, 126; *A. ch.* [10] **4**, 339. Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b bei 25°: $2,9\times10^{-8}$ (potentiometrisch bestimmt) (Bourgeaud, D., *C. r.* **179**, 1161; *Bl.* [4] **37**, 285; C., D., *A. ch.* [10] **4**, 299, 320). — Hydrochlorid $C_{18}H_{19}N+HCl$. Krystalle (aus Äther). Schwer löslich in Wasser von 15° und in Alkohol, sehr schwer in Äther und Benzol (C., D., *A. ch.* [10] 4, 295, 299).

Methyl-di-α-hydrindyl-amin $C_{19}H_{21}N$ = $(C_9H_9)_2N\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methylamino-hydrinden und 1-Chlor-hydrinden auf dem Wasserbad (Courtot, Dondelinger, *A. ch.* [10] 4, 256). — Krystalle (aus Alkohol). F: 92—93° (C., D., *A. ch.* [10] 4, 257). Absorptionsspektrum in Alkohol: C., D., *Bl.* [4] **37**, 126; *A. ch.* [10] **4**, 339. Annähernde Löslichkeit bei 16° in 95%igem Alkohol: 1%, in Äther: 35%, in Benzol: 150%, in Chloroform: 80%, in Nitrobenzol: 100% und in Schwefelkohlenstoff: 100% (C., D., *A. ch.* [10] 4, 258). Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b bei 25°: $4,4\times10^{-10}$ (potentiometrisch bestimmt) (Bourgeaud, D., *C. r.* **179**, 1161; *Bl.* [4] **37**, 285; C., D., *A. ch.* [10] **4**, 299, 320). — Hydrochlorid $C_{19}H_{21}N+HCl$. Krystalle (aus Äther) (C., D., *A. ch.* [10] **4**, 299).

1-Acetamino-hydrinden, Acetyl-α-hydrindylamin $C_{11}H_{13}ON = C_9H_9\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Amino-hydrinden und Acetanhydrid in Natronlauge (Ingold, Piggott, *Soc.* **123**, 1484). — Prismen (aus verd. Alkohol oder verd. Essigsäure). F: 120°. — Liefert bei allmählichem Eintragen in rauchende Salpetersäure bei +10° 6-Nitro-1-acetamino-hydrinden.

6-Nitro-1-amino-hydrinden $C_9H_{10}O_2N_2$, Formel I. *B.* Bei allmählichem Eintragen von α-Hydrindylamin-nitrat in konz. Schwefelsäure bei —10° bis 0° (Ingold, Piggott, *Soc.* **123**, 1483). — Krystallisiert aus sehr verd. Alkohol in gelblichgrünen wasserhaltigen Prismen vom Schmelzpunkt 40°, die an der Luft undurchsichtig werden. Bildet wasserfreie farblose Prismen (aus Äther), die bei 60—61° schmelzen. — Wird durch Reduktion mit Zinn(II)-chlorid und siedender Salzsäure und folgende Acetylierung in 1.6-Bis-acetamino-hydrinden übergeführt. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Wasser). — Sulfat. Nadeln.

6-Nitro-1-acetamino-hydrinden $C_{11}H_{12}O_3N_2 = O_2N\cdot C_9H_8\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 6-Nitro-1-amino-hydrinden mit Acetanhydrid in Natronlauge (Ingold, Piggott, *Soc.* **123**, 1484). Bei allmählichem Eintragen von 1-Acetamino-hydrinden in rauchende Salpetersäure bei 10° (I., P.). — Nadeln (aus Alkohol oder verd. Essigsäure). F: 180°.

5. ***4-Amino-indan, 4-Amino-hydrinden*** $C_9H_{11}N$, Formel II (E I 511). *B.* Bei der Reduktion von 4-Nitro-hydrinden mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 125—135° und 40—60 Atm. Druck (Goth, *B.* **61**, 1460) oder mit Eisenpulver und Eisenchlorid in verd. Alkohol, erst unter Kühlung, dann bei Siedetemperatur (Lindner, Bruhin, *B.* **60**, 438). — Öl, das sich an der Luft leicht bräunt (L., Br.). F: —3° (G., *B.* **61**, 1459), —2° bis 0° (L., Br.). $Kp_{ca.\,15}$: 128° (L., Br.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (L., Br.).

I. $O_2N\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CH_2\\CH(NH_2)\end{matrix}>CH_2$ II. $NH_2\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>CH_2$ III. $H_2N\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>CH_2$

Die Einheitlichkeit einer von Borsche, John, *B.* **57**, 657—662; Bor., Bodenstein, *B.* **59**, 1912 als 4-Amino-hydrinden angesehenen Verbindung vom Schmelzpunkt ca. +9°, deren Acetylderivat bei 40—41° schmilzt, erscheint fraglich (Lindner, Bruhin, *B.* **60**, 439; Goth, *B.* **61**, 1459).

4-Acetamino-hydrinden $C_{11}H_{13}ON = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3{<}^{CH_2}_{CH_2}{>}CH_2$. F: 126—127° (LINDNER, BRUHIN, *B.* **60**, 439), 126° (GOTH, *B.* **61**, 1459).

4-Benzamino-hydrinden $C_{16}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3{<}^{CH_2}_{CH_2}{>}CH_2$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 136° (BORSCHE, JOHN, *B.* **57**, 661; BOR., BODENSTEIN, *B.* **59**, 1912; GOTH, *B.* **61**, 1459).

6. ***5-Amino-indan, 5-Amino-hydrinden*** $C_9H_{11}N$, Formel III (E I 511). *B.* Durch Reduktion von 5-Nitro-hydrinden mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 125—135° und 40—60 Atm. Druck (GOTH, *B.* **61**, 1460) oder mit Eisenpulver und Eisenchlorid in verd. Alkohol, erst unter Kühlung, dann bei Siedetemperatur (LINDNER, BRUHIN, *B.* **60**, 438, 439). Durch Erwärmen von Hydrinden-carbonsäure-(5)-amid mit Natriumhypobromit-Lösung auf 40° (BORSCHE, JOHN, *B.* **57**, 658). Durch Verseifen von 5-Acetamino-hydrinden mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (Bo., POMMER, *B.* **54**, 108; Bo., J., *B.* **57**, 658). Neben 4-Amino-hydrinden beim Nitrieren von Hydrinden und folgenden Reduzieren; Isolierung von 5-Amino-hydrinden durch etwa 3-stdg. Erwärmen des Basengemisches mit Formaldehyd und Salzsäure auf 70—90°, Versetzen mit überschüssigem Alkali und Destillieren mit Wasserdampf (I. G. Farbenind., D.R.P. 434403; *C.* **1926** II, 2497; *Frdl.* **15**, 341). — Nadeln (aus Petroläther), die sich an der Luft schnell bräunen. F: 37—38° (Bo., J., *B.* **57**, 658; L., BR.), 34—35° (I. G. Farbenind.). Kp_{745}: 247—249°; Kp_{25}: 146—147° (Bo., J.); $Kp_{ca.\,15}$: 131° (L., BR.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (Bo., J.; L., BR.). — Liefert beim Behandeln mit etwas mehr als 2 Mol Brom in Chloroform 4.6-Dibrom-5-amino-hydrinden (BOR., BODENSTEIN, *B.* **59**, 1914).

5-Acetamino-hydrinden $C_{11}H_{13}ON = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3{<}^{CH_2}_{CH_2}{>}CH_2$. *B.* Beim Behandeln des Oxims von 5-Acetyl-hydrinden mit Phosphorpentachlorid in Äther (BORSCHE, POMMER, *B.* **54**, 108; BOR., JOHN, *B.* **57**, 658). Aus 5-Amino-hydrinden und Acetanhydrid in Eisessig (BOR., BODENSTEIN, *B.* **59**, 1911). — F: 108° (BOR., P.), 106° (LINDNER, BRUHIN, *B.* **60**, 439). — Liefert beim Behandeln mit Brom in Eisessig 6-Brom-5-acetamino-hydrinden (BOR., BOD., *B.* **59**, 1913). Bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,5) unterhalb 30° entsteht 4-Nitro-5-acetamino-hydrinden (BOR., BOD., *B.* **59**, 1911).

Hydrinden-carbonsäure-(5)-[hydrindyl-(5)-amid] $C_{19}H_{19}ON = H_2C{<}^{CH_2}_{CH_2}{>}C_6H_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3{<}^{CH_2}_{CH_2}{>}CH_2$. *B.* Beim Behandeln von Dihydrindyl-(5.5')-keton-oxim (E II 7, 457) mit Phosphorpentachlorid in Äther (BORSCHE, JOHN, *B.* **57**, 660). — Nadeln (aus Alkohol). F: 173°.

6-Brom-5-amino-hydrinden $C_9H_{10}NBr$, Formel IV. *B.* Durch Kochen von 6-Brom-5-acet-amino-hydrinden mit 20%iger Salzsäure (BORSCHE, BODENSTEIN, *B.* **59**, 1913). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 43°. — Hydrochlorid. F: 214°. Schwer löslich in 20%iger Salzsäure.

6-Brom-5-acetamino-hydrinden $C_{11}H_{12}ONBr = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2Br{<}^{CH_2}_{CH_2}{>}CH_2$. *B.* Aus 5-Acetamino-hydrinden und Brom in Eisessig (BORSCHE, BODENSTEIN, *B.* **59**, 1913). — Nadeln (aus Alkohol). F: 143°.

IV. (H₂N·, Br· am Benzolring; —CH₂—CH₂—CH₂ Ring)   V. (Br; H₂N·, Br· am Benzolring; —CH₂—CH₂—CH₂ Ring)   VI. (NO_2; H₂N· am Benzolring; —CH₂—CH₂—CH₂ Ring)

4.6-Dibrom-5-amino-hydrinden $C_9H_9NBr_2$, Formel V. *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Behandeln von 5-Amino-hydrinden mit etwas mehr als 2 Mol Brom in Chloroform (BORSCHE, BODENSTEIN, *B.* **59**, 1914). — Nadeln (aus Alkohol). F: 70°.

4.6-Dibrom-5-acetamino-hydrinden $C_{11}H_{11}ONBr_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6HBr_2{<}^{CH_2}_{CH_2}{>}CH_2$. *B.* Durch Acetylieren der vorangehenden Verbindung (BORSCHE, BODENSTEIN, *B.* **59**, 1915). — Nadeln (aus Alkohol). F: 168—169°.

4-Nitro-5-amino-hydrinden $C_9H_{10}O_2N_2$, Formel VI. *B.* Durch Verseifen von 4-Nitro-5-acetamino-hydrinden mit 20%iger Salzsäure (BORSCHE, BODENSTEIN, *B.* **59**, 1912). — Orangerote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 128—129°.

4-Nitro-5-acetamino-hydrinden $C_{11}H_{12}O_3N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2){<}^{CH_2}_{CH_2}{>}CH_2$. *B.* Aus 4-Nitro-5-acetyl-hydrinden-oxim beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Äther

(BORSCHE, BODENSTEIN, *B.* **59**, 1911; vgl. BOR., JOHN, *B.* **57**, 661). Aus 5-Acetamino-hydrinden und Salpetersäure (D: 1,5) unterhalb 30° (BOR., BOD.). — Gelbe Nadeln (aus Petroläther oder verd. Alkohol). F: 107° (BOR., BOD.).

4-Nitro-5-benzamino-hydrinden $C_{16}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)<^{CH_2}_{CH_2}>CH_2$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 125—126° (BORSCHE, BODENSTEIN, *B.* **59**, 1912; vgl. BOR., JOHN, *B.* **57**, 661). Leicht löslich in Äther, Aceton und Benzol. — Liefert beim Erwärmen mit Zinn und rauchender Salzsäure eine Verbindung vom Schmelzpunkt 224—226°, vielleicht 4.5-Trimethylen-2-phenyl-benzimidazol.

3. Amine $C_{10}H_{13}N$.

1. ***4-Amino-1-α-butenyl-benzol, 1-[4-Amino-phenyl]-buten-(1), 4-α-Butenyl-anilin*** $C_{10}H_{13}N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

4-Dimethylamino-1-α-butenyl-benzol, N.N-Dimethyl-4-α-butenyl-anilin $C_{12}H_{17}N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ (H 1196). *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Destillation von 1.1-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-butan mit wenig Schwefelsäure im Vakuum (v. BRAUN, *A.* **472**, 51). — Ziemlich dünnflüssiges Öl. Kp_{12}: 140—142°. D_4^{15}: 0,9395. — Ziemlich beständig beim Aufbewahren und bei längerem Erhitzen auf 100°. Liefert bei 30-stdg. Erwärmen mit Anilinhydrochlorid 1-[4-Amino-phenyl]-1-[4-dimethylamino-phenyl]-butan. — Pikrat. Rotgelbe Krystalle. F: 99—100°.

2. ***1-Amino-1-phenyl-buten-(2), α-Phenyl-β-butenyl-amin*** $C_{10}H_{13}N = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH_2$.

1-Dimethylamino-1-phenyl-buten-(2) $C_{12}H_{17}N = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 1-Dimethylamino-buten-(2)-carbonsäure-(1)-nitril und Phenylmagnesiumbromid (BRUYLANTS, *Bl. Acad. Belgique* [5] **11**, 277; *C.* **1926** I, 875). — Kp_{758}: 237°. D_4^{20}: 0,9135.

3. ***4-Amino-1-[α-methyl-propenyl]-benzol, 2-[4-Amino-phenyl]-buten-(2), 4-[α-Methyl-propenyl]-anilin***, „p-Isobutenylanilin" $C_{10}H_{13}N = CH_3\cdot CH:C(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Bei der Destillation von 2.2-Bis-[4-amino-phenyl]-butan mit wenig konzentrierter Salzsäure oder Schwefelsäure (v. BRAUN, *A.* **472**, 46). — Flüssigkeit. Kp_{14}: 140—145°. D_4^{19}: 0,9899. — Verändert sich bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbad nur wenig. Liefert bei 24-stdg. Erhitzen mit Anilinhydrochlorid auf dem Wasserbad 2.2-Bis-[4-amino-phenyl]-butan zurück. — Hydrochlorid. Krystalle. F: 238°. — Pikrat. Krystalle. F: 196°.

4-Methylamino-1-[α-methyl-propenyl]-benzol, N-Methyl-4-[α-methyl-propenyl]-anilin $C_{11}H_{15}N = CH_3\cdot CH:C(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge neben 2.2-Bis-[4-methylamino-phenyl]-butan beim Erwärmen von Methyläthylketon mit Methylanilin in salzsaurer Lösung (v. BRAUN, *A.* **472**, 47). — Gelbliches, leichtbewegliches Öl. Kp_{14}: 145—150°. — Liefert ein öliges Pikrat und ein öliges Hydrochlorid.

4-Dimethylamino-1-[α-methyl-propenyl]-benzol, N.N-Dimethyl-4-[α-methyl-propenyl]-anilin $C_{12}H_{17}N = CH_3\cdot CH:C(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Destillation von 2.2-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-butan mit wenig Salzsäure oder Schwefelsäure (v. BRAUN, *A.* **472**, 47). — Dünnes Öl. Kp_{14}: 138—142°. D_4^{20}: 0,9561. — Pikrat. F: 125°. Schwer löslich in Alkohol.

Trimethyl-[4-(α-methyl-propenyl)-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{21}ON = CH_3\cdot CH:C(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{20}N\cdot I$. F: 175° (v. BRAUN, *A.* **472**, 48).

4-Acetamino-1-[α-methyl-propenyl]-benzol $C_{12}H_{15}ON = CH_3\cdot CH:C(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Krystalle. F: 121° (v. BRAUN, *A.* **472**, 46).

N-Phenyl-N'-[4-(α-methyl-propenyl)-phenyl]-thioharnstoff $C_{17}H_{18}N_2S = CH_3\cdot CH:C(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. F: 131°. Schwer löslich in Alkohol (v. BRAUN, *A.* **472**, 46).

4. ***5-Amino-1-methyl-2-isopropenyl-benzol, 5-Amino-2-isopropenyl-toluol, 3-Methyl-4-isopropenyl-anilin*** $C_{10}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten beim Erhitzen von 1 Mol Aceton mit 2 Mol m-Toluidin in salzsaurer Lösung auf 150—160° (v. BRAUN, *A.* **472**, 44). — Hellgelbes, leichtbewegliches Öl. Kp_{13}: 150—155°. — Verhalten beim Erwärmen auf 100°: v. BR., *A.* **472**, 45. Bei längerem Erhitzen mit Anilinhydrochlorid auf dem Wasserbad entstehen geringe Mengen eines zähen glasartigen Produkts vom $Kp_{0,5}$: 200—205°. Liefert ein öliges Acetylderivat. — Hydrochlorid. F: 217°. Etwas hygroskopisch. — Pikrat. F: 224°. Schwer löslich in Alkohol.

CH_3; $C(CH_3):CH_2$; H_2N

5. ***1²-Amino-1-äthyl-2-vinyl-benzol, 2-[β-Amino-äthyl]-styrol, 2-Vinyl-β-phenäthylamin*** $C_{10}H_{13}N = CH_2:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

2-[β-Dimethylamino-äthyl]-styrol, Dimethyl-[2-vinyl-β-phenäthyl]-amin $C_{12}H_{17}N = CH_2:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von 1².2²-Bis-dimethylamino-1.2-diäthyl-benzol-monojodmethylat (Syst. Nr. 1780) mit konz. Alkalilauge (v. BRAUN, NEUMANN, *B.* **53**, 112). — Stark basisch riechende Flüssigkeit. Kp_{13}: 123—124°. Löslich in Äther, schwer löslich in Wasser. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Entfärbt Permanganat-Lösung in der Kälte sofort. Wird in Gegenwart von Palladium leicht hydriert. Addiert leicht Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff. — $2\,C_{12}H_{17}N + H_2PtCl_6$. F: 167° (Zers.). Schwer löslich in heißem Wasser. — Pikrat. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 137°. Schwer löslich in Alkohol.

Trimethyl-[2-vinyl-β-phenäthyl]-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{21}ON = CH_2:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen der vorangehenden Verbindung mit Methyljodid und Behandeln des entstandenen Jodmethylats mit Silberoxyd in Wasser (v. BRAUN, NEUMANN, *B.* **53**, 112, 113). — Nur in Lösung erhalten. In der Kälte haltbar; spaltet beim Erwärmen Trimethylamin ab unter Bildung von polymerem 1.2-Divinyl-benzol (E II **5**, 414). — Jodid $C_{13}H_{20}N \cdot I$. Silberglänzende Blättchen (aus Alkohol). F: 209°. Schwer löslich in Alkohol.

6. ***5-Amino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 5-Amino-tetralin*[1]*, 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthylamin-(1), ar. Tetrahydro-α-naphthylamin, Tetralyl-(5)-amin*** $C_{10}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel (H 1197; E I 512). *B.* Durch Reduktion von 5-Nitro-tetralin mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel in Tetralin bei 120° und 10—20 Atm. Druck (SCHROETER, *A.* **426**, 55) oder mit Eisenpulver in Gegenwart von Calciumcarbonat und etwas Tierkohle in siedendem 70%igem Alkohol (LINDNER, SIEGEL, *M.* **46**, 227). Bei der Reduktion eines Gemisches von 5-Nitro-tetralin und überwiegenden Mengen 6-Nitro-tetralin mit der zur Reduktion von 5-Nitro-tetralin nötigen Menge NaHS + Na_2S in siedendem verdünntem Alkohol entsteht praktisch reines 5-Amino-tetralin, während 6-Nitro-tetralin nicht angegriffen wird (VESELÝ, CHUDOŽILOV, *R.* **44**, 355, 357). 5-Amino-tetralin entsteht ferner bei der Reduktion von 5.6(oder 7.8)-Dihydro-naphthylamin-(1) (S. 670) mit Natrium und siedendem Alkohol (ROWE, LEVIN, *Soc.* **117**, 1578). — *Darst.* Durch langsames Zutropfen von 126 Tln. Wasser zu einer Mischung von 143 Tln. α-Naphthylamin und 150 Tln. Natrium in 1200 Tln. siedender Solventnaphtha (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 370974; *C.* **1923** IV, 539; *Frdl.* **14**, 456). Durch Hydrierung von Acetyl-α-naphthylamin mit 2 Mol Wasserstoff in Gegenwart von Nickel in Tetralin bei 160—180° und 15—30 Atm. Druck und folgende Verseifung; an Stelle von Acetyl-α-naphthylamin kann auch Formyl-α-naphthylamin oder nicht näher beschriebenes Phthalsäure-bis-[α-naphthylamid] verwendet werden (CASSELLA & Co., D.R.P. 479401; *C.* **1929** II, 3186; *Frdl.* **16**, 667). Man reduziert das bei der Nitrierung von Tetralin erhaltene Gemisch von 5- und 6-Nitro-tetralin mit Zink und Säure, Zinn oder Zinn(II)-chlorid und Salzsäure oder mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel in Tetralin und trennt die erhaltenen Amine über die Hydrochloride und Acetylderivate (Tetralin-Ges., D.R.P. 333157; *C.* **1921** II, 738; *Frdl.* **13**, 320; SCHROETER, *A.* **426**, 53). — Kp: 275° (CASSELLA & Co.); Kp_{12}: 146° (SCHR.; Tetralin-Ges.). Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: PURVIS, *Pr. Cambridge phil. Soc.* **24**, 423, 424; *C.* **1928** II, 1745. Luminescenzspektrum des Dampfes bei Anregung durch ultraviolettes Licht: NUNAN, MARSH, *Soc.* **125**, 2125, 2126.

Liefert beim Kochen mit Hydroxylamin und Chloralhydrat in verd. Alkohol Oximino-essigsäure-tetralyl-(5)-amid (S. 658) (v. BRAUN, *A.* **451**, 32). Das Hydrochlorid gibt bei der Umsetzung mit [d-Campher]-chinon in wäßrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von überschüssigem Natriumacetat 3-[Tetralyl-(5)-imino]-d-campher (S. 658) (SINGH, Mitarb., *Soc.* **117**, 987). Kondensation mit Brenztraubensäure und Benzaldehyd in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad führt zu 2-Phenyl-7.8-tetramethylen-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. Nr. 3266) (v. BR., WOLFF, *B.* **55**, 3687). Bei gemeinsamer Oxydation von 5-Amino-tetralin und 4-Amino-phenol mit verd. Chromschwefelsäure unterhalb 10° entsteht ein dunkelblaues Indophenol (BAYER & Co., D.R.P. 338817; *C.* **1921** IV, 712; *Frdl.* **13**, 352). Anwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 390740; *C.* **1924** I, 2307; *Frdl.* **14**, 1036; ROWE, TARBETT, *J. Soc. Dyers Col.* **41**, 7; *C.* **1925** I, 1073. — Hydrochlorid $C_{10}H_{13}N + HCl$. Blättchen. Ziemlich schwer löslich in Wasser (SCHROETER, *A.* **426**, 55). — Sulfat. Schwer löslich in Wasser (SCHR.). — Methionat $2\,C_{10}H_{13}N + CH_2(SO_3H)_2$. Blättchen. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (SCHR.). In Alkohol leichter löslich als das Methionat des 2-Amino-tetralins. — Saures Oxalat. Krystalle (aus Alkohol). F: 159—160° (KNOEVENAGEL, *B.* **55**, 2320).

[1]) Bezifferung von Tetralin s. E II **5**, 382.

5-Äthylamino-tetralin, Äthyl-tetralyl-(5)-amin $C_{12}H_{17}N = C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot C_2H_5$ (H 1197). Bei gemeinsamer Oxydation der Hydrochloride von 5-Äthylamino-tetralin und 2.6-Dichlor-4-amino-phenol mit Natriumdichromat-Lösung entsteht ein Indophenol (BAYER & Co., D.R.P. 338817; *C.* **1921** IV, 712; *Frdl.* **13**, 352).

5-Diäthylamino-tetralin, Diäthyl-tetralyl-(5)-amin $C_{14}H_{21}N = C_{10}H_{11}\cdot N(C_2H_5)_2$. Bei gemeinsamer Oxydation der Hydrochloride von 5-Diäthylamino-tetralin und 2.6-Dichlor-4-amino-phenol mit Natriumdichromat-Lösung entsteht ein blaugrünes Indophenol (BAYER & Co., D.R.P. 338817; *C.* **1921** IV, 712; *Frdl.* **13**, 352).

Benzyliden-[tetralyl-(5)-amin] $C_{17}H_{17}N = C_{10}H_{11}\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. Prismen (aus Petroläther). F: 61,5° (korr.) (ROWE, LEVIN, *Soc.* **117**, 1579).

Acetylaceton-mono-[tetralyl-(5)-imid] $C_{15}H_{19}ON = C_{10}H_{11}\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Amino-tetralin und Acetylaceton auf dem Wasserbad (v. BRAUN, GMELIN, PETZOLD, *B.* **57**, 390). — Dickes Öl. Kp_{15}: 208°.

3-[Tetralyl-(5)-imino]-d-campher, [d-Campher]-chinon-[tetralyl-(5)-imid]-(3) $C_{20}H_{25}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von [d-Campher]-chinon auf 5-Amino-tetralin-hydrochlorid in wäßrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von überschüssigem Natriumacetat, zuletzt auf dem Wasserbad (SINGH, Mitarb., *Soc.* **117**, 987). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 132—134°. $[\alpha]_D^{18}$: +393,2° (Methanol; c = 0,17), +450,9° (Chloroform; c = 0,16). Sehr leicht löslich in Chloroform, Äther, Benzol und Aceton, weniger in Methanol und Alkohol, unlöslich in Wasser.

```
H2C—C(CH3)—CO
 |     |      |
 |  C(CH3)2   |
 |     |      |
H2C—CH———————C:N·C10H11
```

5-Acetamino-tetralin $C_{12}H_{15}ON = C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 1197; E I 513). *B.* Aus 5-Amino-tetralin durch Kochen mit Eisessig oder Schütteln mit Acetanhydrid und Wasser (vgl. H 1197) (SCHROETER, *A.* **426**, 56). Eine weitere Bildung s. S. 657 bei 5-Amino-tetralin. — Nadeln (aus 60%igem Alkohol). F: 159° (CASSELLA & Co., D.R.P. 479401; *C.* **1929** II, 3186; *Frdl.* **16**, 667), 156° (SCHR.). Ist im Vakuum unzersetzt destillierbar (SCHR.). In Alkohol leichter, in Äther und Toluol schwerer löslich als 6-Acetamino-tetralin (SCHR.). — Liefert beim Nitrieren mit einem Gemisch von 1 Tl. 67%iger Salpetersäure und 3 Tln. konz. Schwefelsäure unterhalb +10° oder von 1 Tl. 30%iger Salpetersäure und $6^1/_2$ Tln. konz. Schwefelsäure unterhalb 0° neben 8-Nitro-5-acetamino-tetralin (vgl. E I 513) noch geringe Mengen 6-Nitro-5-acetamino-tetralin und 7-Nitro-5-acetamino-tetralin (SCHR., *A.* **426**, 30, 60; Tetralin-Ges., D.R.P. 326486; *C.* **1921** II, 72; *Frdl.* **13**, 319).

5-[Methyl-acetyl-amino]-tetralin $C_{13}H_{17}ON = C_{10}H_{11}\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Acetamino-tetralin durch Erwärmen mit Natrium in Toluol und folgendes Kochen mit Dimethylsulfat (SCHROETER, *A.* **426**, 57). — Nadeln (aus Petroläther). F: 70—72°. Kp_{11}: 182—185°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser.

5-Benzamino-tetralin $C_{17}H_{17}ON = C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Nadeln. F: 154° (LINDNER, SIEGEL, *M.* **46**, 227).

Phthalsäure-mono-tetralyl-(5)-amid, N-Tetralyl-(5)-phthalamidsäure $C_{18}H_{17}O_3N = C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Amino-tetralin und Phthalsäureanhydrid in Äther + Aceton (SCHROETER, *A.* **426**, 56). — Nadeln (aus Alkohol). F: 182—184° (Zers.). — Geht beim Erhitzen auf 200° in N-Tetralyl-(5)-phthalimid (Syst. Nr. 3210) über.

3-Oxy-naphthoesäure-(2)-[tetralyl-(5)-amid] $C_{21}H_{19}O_2N = C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Durch Erwärmen von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) mit 5-Amino-tetralin und Phosphortrichlorid (BAYER & Co., D.R.P. 301671; *C.* **1921** IV, 655; *Frdl.* **13**, 553). — Krystalle (aus Chlorbenzol). F: 183—184°. Löslich in verd. Natronlauge mit gelber Farbe; löst sich in Sodalösung erst beim Erwärmen. Schwer löslich in konz. Schwefelsäure. — Verwendung zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser: B. & Co., D.R.P. 301671, 301672; *C.* **1921** IV, 655, 656; *Frdl.* **13**, 553, 554.

Oximinoessigsäure-tetralyl-(5)-amid $C_{12}H_{14}O_2N_2 = C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot CO\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus 5-Amino-tetralin beim Kochen mit Chloralhydrat und Hydroxylamin in verd. Alkohol (v. BRAUN, *A.* **451**, 32) oder mit Chloralhydrat und Hydroxylaminsulfat in Wasser (MAYER, SCHÄFER, ROSENBACH, *Ar.* **1929**, 578). — Blättchen (aus Alkohol). F: 179° (v. BR.; M., SCH., R.). — Liefert beim Erwärmen mit ca. 90%iger Schwefelsäure 6.7-Tetramethylen-isatin (Syst. Nr. 3222) (v. BR.; M., SCH., R.).

2.3-Dibrom-5-acetamino-tetralin $C_{12}H_{13}ONBr_2$, Formel I. *B.* Neben 4-Brom-1-acetamino-naphthalin bei der Einw. von 1 Mol Brom auf 5-Acetamino-1.4-dihydro-naphthalin in Chloroform bei 0° (ROWE, DAVIES, *Soc.* **121**, 1005). — Nadeln. F: 179—179,5°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig, Toluol, Benzol und in kaltem Pyridin, schwer in heißem Petroläther. — Spaltet beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Erhitzen mit Schwefelsäure Bromwasserstoff ab. Regeneriert beim Behandeln mit Zinkstaub in siedendem Methyläthylketon 5-Acetamino-1.4-dihydro-naphthalin. Beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge entsteht α-Naphthylamin.

2.3.8-Tribrom-5-acetamino-tetralin $C_{12}H_{12}ONBr_3$, Formel II. *B.* Bei der Einw. von 1,5 Mol Brom auf 5-Acetamino-1.4-dihydro-naphthalin in Chloroform bei 0° (Rowe, Davies, *Soc.* **121**, 1006). — Nadeln (aus Eisessig). F: 201,5—202°. Unlöslich in Äther, Benzol und Toluol, sehr schwer löslich in Alkohol, schwer in heißem Eisessig, löslich in heißem Essigester, leicht löslich in heißer Solventnaphtha und kaltem Pyridin. — Spaltet beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Bromwasserstoff ab. Gibt beim Behandeln mit Zinkstaub in siedendem Methyläthylketon 8-Brom-5-acetamino-1.4-dihydro-naphthalin. Liefert beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge 4-Brom-1-acetamino-naphthalin.

I. II. III.

6-Nitro-5-amino-tetralin $C_{10}H_{12}O_2N_2$, Formel III. *B.* Durch Kochen von 5.6-Dinitrotetralin mit alkoh. Ammoniak unter Druck (Veselý, Chudožilov, *Bl.* [4] **37**, 1439). Durch Verseifen von 6-Nitro-5-acetamino-tetralin mit siedender wäßrig-alkoholischer Salzsäure (Schroeter, *A.* **426**, 63). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 87—88° (Schr.; V., Ch.). — Hydrochlorid. Krystalle. Wird durch Wasser leicht hydrolysiert (Schr.).

6-Nitro-5-acetamino-tetralin $C_{12}H_{14}O_3N_2 = O_2N\cdot C_{10}H_{10}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Über Bildung bei der Nitrierung von 5-Acetamino-tetralin s. S. 658 im Artikel 5-Acetamino-tetralin. — Nadeln (aus Alkohol). F: 184—185° (Schroeter, *A.* **426**, 61). — Wird erst bei längerem Kochen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure verseift (Schr., *A.* **426**, 63). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel bei 145° unter Druck 6-Amino-5-acetamino-tetralin (Schr., *A.* **426**, 77).

7-Nitro-5-amino-tetralin $C_{10}H_{12}O_2N_2$, Formel IV. *B.* Neben anderen Produkten bei der Reduktion von 5.7-Dinitro-tetralin mit Zinn(II)-chlorid und alkoh. Salzsäure in Eisessig (Schroeter, *A.* **426**, 64). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 78°. — Hydrochlorid $C_{10}H_{12}O_2N_2+HCl$. Krystalle (aus 1 n-Salzsäure). Wird erst durch viel Wasser hydrolysiert.

7-Nitro-5-acetamino-tetralin $C_{12}H_{14}O_3N_2 = O_2N\cdot C_{10}H_{10}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 7-Nitro-5-amino-tetralin und Acetanhydrid (Schroeter, *A.* **426**, 65). Über Bildung bei der Nitrierung von 5-Acetamino-tetralin s. S. 658 im Artikel 5-Acetamino-tetralin. — Nadeln. F: 194—195° (Schr., *A.* **426**, 65). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel unter Druck bei 160° 7-Amino-5-acetamino-tetralin (Schr., *A.* **426**, 79).

8-Nitro-5-amino-tetralin $C_{10}H_{12}O_2N_2$, Formel V (E I 513). *B.* Durch Verseifung von 8-Nitro-5-acetamino-tetralin (vgl. E I 513) mit siedender wäßrig-alkoholischer Salzsäure (Schroeter, *A.* **426**, 62; Tetralin-Ges., D.R.P. 326486; *C.* **1921** II, 72; *Frdl.* **13**, 319). — Löst sich in warmer konzentrierter Salzsäure (Schr.). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Äther bei 135° unter Druck 5.8-Diamino-tetralin (Schr., *A.* **426**, 80). Beim Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Behandeln des Diazoniumsalzes mit Natriumnitrit und Kupferpulver entsteht 5.8-Dinitro-tetralin (Chudožilov, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 304; *C.* **1929** II, 738). — Überführung in Azofarbstoffe: Rowe, Tarbett, *J. Soc. Dyers Col.* **41**, 7; *C.* **1925** I, 1073.

IV. V. VI. VII.

8-Nitro-5-acetamino-tetralin $C_{12}H_{14}O_3N_2 = C_{10}H_{10}(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (E I 513). Zur Bildung aus 5-Acetamino-tetralin und Salpeterschwefelsäure vgl. Schroeter, *A.* **426**, 61; Tetralin-Ges., D.R.P. 326486; *C.* **1921** II, 72; *Frdl.* **13**, 319. — Schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff.

6.8-Dinitro-5-amino-tetralin $C_{10}H_{11}O_4N_3$, Formel VI (E I 513). *B.* Durch Verseifen von 6.8-Dinitro-5-acetamino-tetralin (vgl. E I 513) mit alkoh. Salzsäure (Schroeter, *A.* **426**, 74). — F: 184° (Schr.; Veselý, Chudožilov, *Bl.* [4] **37**, 1442). Sehr schwer löslich in Alkohol (Schr.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure 5.6.8-Triamino-tetralin (Schr., *A.* **426**, 82).

6.8-Dinitro-5-acetamino-tetralin $C_{12}H_{13}O_5N_3 = C_{10}H_9(NO_2)_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (E I 513). Zur Bildung aus 5-Acetamino-tetralin und Salpeterschwefelsäure vgl. Schroeter, *A.* **426**, 74. — F: 204°.

7. ***6-Amino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 6-Amino-tetralin*[1], *5.6.7.8-Tetrahydro-naphthylamin-(2), ar. Tetrahydro-β-naphthylamin, Tetralyl-(6)-amin*** $C_{10}H_{13}N$, Formel VII auf S. 659 (H 1198). *B.* Durch Reduktion von 6-Nitro-tetralin mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel in Tetralin bei 120° und 10—20 Atm. Druck (SCHROETER, *A.* **426**, 57) oder mit Eisenpulver in Gegenwart von Calciumcarbonat und etwas Tierkohle in siedendem 70%igem Alkohol (LINDNER, STAUFER, *M.* **46**, 237). Bei der Reduktion eines Gemisches etwa gleicher Mengen 5- und 6-Nitro-tetralin mit reinem Natriumhydrosulfid in siedendem verdünntem Alkohol entsteht praktisch reines 6-Amino-tetralin, während 5-Nitro-tetralin nicht angegriffen wird (VESELÝ, CHUDOŽILOV, *R.* **44**, 355, 357). 6-Amino-tetralin entsteht ferner bei der Reduktion von 7-Amino-tetralon-(1) mit überschüssigem Natrium und absol. Alkohol (v. BRAUN, *A.* **451**, 42). Beim Behandeln von Tetralin-carbonsäure-(6)-amid mit Brom und Alkali (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, SCHUHMANN, *B.* **53**, 1161). — *Darst.* Durch Hydrierung von Acetyl-β-naphthylamin mit 2 Mol Wasserstoff in Gegenwart von Nickel in Dekalin bei 200—220° und 20 Atm. Druck und Verseifen des entstandenen 6-Acetamino-tetralins mit Salzsäure (CASSELLA & Co., D.R.P. 479401; *C.* **1929** II, 3186; *Frdl.* **16**, 667). Durch analoge Hydrierung von Benzoyl-β-naphthylamin und Verseifung des entstandenen 6-Benzamino-tetralins mit Alkali (CASSELLA & Co.). Man reduziert das bei der Nitrierung von Tetralin erhaltene Gemisch von 5- und 6-Nitro-tetralin mit Zink und Säure, Zinn oder Zinn(II)-chlorid und Salzsäure oder mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel in Tetralin und trennt die erhaltenen Amine über die Hydrochloride und Acetylderivate (Tetralin-Ges., D.R.P. 333157; *C.* **1921** II, 738; *Frdl.* **13**, 320; SCHROETER, *A.* **426**, 53). — Trennung von 5-Amino-tetralin durch Erhitzen mit Formaldehyd und Salzsäure und Destillieren des alkalisch gemachten Reaktionsgemisches mit Wasserdampf: I. G. Farbenind., D.R.P. 434403; *C.* **1926** II, 2497; *Frdl.* **15**, 341.

F: 38,5—39,5° (SCHROETER, *A.* **426**, 58). Kp: 271—273° (CASSELLA & Co., D.R.P. 479401; *C.* **1929** II, 3186; *Frdl.* **16**, 667); Kp_{14}: 148° (I. G. Farbenind., D.R.P. 434403; *C.* **1926** II, 2479; *Frdl.* **15**, 341); Kp_{13}: 147—148° (SCH.). — Liefert beim Erhitzen mit 2 Tln. Glycerin, 1,8 Tln. konz. Schwefelsäure und 0,5 Tln. Nitrobenzol, zuletzt zum Sieden, 5.6-Tetramethylen-chinolin und 6.7-Tetramethylen-chinolin im Verhältnis etwa 1:2 (v. BRAUN, GRUBER, *B.* **55**, 1713). Beim Behandeln des Hydrochlorids mit überschüssigem Acetaldehyd und rauchender Salzsäure, erst unter Eiskühlung, dann auf dem Wasserbad, erhält man 2-Methyl-5.6-tetramethylen-chinolin und 2-Methyl-6.7-tetramethylen-chinolin im Verhältnis etwa 2:1 (LINDNER, DJULGEROWA, MAYR, *M.* **44**, 339; L., STAUFER, *M.* **46**, 238). Gibt beim Kochen mit Chloralhydrat und Hydroxylamin in verd. Alkohol Oximinoessigsäure-tetralyl-(6)-amid (v. BR., *A.* **451**, 27). Kuppelt nach CASSELLA & Co. (D.R.P. 479401; *C.* **1929** II, 3186; *Frdl.* **16**, 667) entgegen den Angaben von SMITH (*Soc.* **81** [1902], 901; BAMBERGER, KITSCHELT, *B.* **23** [1890], 883; vgl. a. H 1198) nicht mit Diazoverbindungen. — Hydrochlorid $C_{10}H_{13}N + HCl$. Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser (SCH.). — Sulfat. Schwer löslich in Wasser (SCH.). — Pikrat $C_{10}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 204° (Zers.) (WINDAUS, *B.* **57**, 1734). Schwer löslich in Wasser. — Methionat $2C_{10}H_{13}N + CH_2(SO_3H)_2$. Blättchen. Schwer löslich in Alkohol; in Wasser etwas weniger löslich als das Methionat des 5-Amino-tetralins (SCH.).

6-Acetamino-tetralin $C_{12}H_{15}ON = C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 1199). *B.* Aus 6-Amino-tetralin durch Kochen mit Eisessig oder Schütteln mit Acetanhydrid und Wasser (SCHROETER, *A.* **426**, 59). Eine weitere Bildung s. o. im Artikel 6-Amino-tetralin. — Bei der Nitrierung mit ca. $1^1/_3$ Mol 67%iger Salpetersäure und wenig 50%iger Schwefelsäure in Eisessig unterhalb 45° erhält man 7-Nitro-6-acetamino-tetralin und weniger 5-Nitro-6-acetamino-tetralin; liefert bei der Nitrierung in konz. Schwefelsäure bei etwa —5° mit ca. 1 Mol 82%iger Salpetersäure hauptsächlich 8-Nitro-6-acetamino-tetralin neben wenig 7-Nitro-6-acetamino-tetralin, mit ca. $2^1/_2$ Mol 91%iger Salpetersäure 7.8-Dinitro-6-acetamino-tetralin und 5.7-Dinitro-6-acetamino-tetralin (SCHROETER, *A.* **426**, 26, 65, 73; vgl. Tetralin-Ges., D.R.P. 326486; *C.* **1921** II, 73; *Frdl.* **13**, 319).

6-[Methyl-acetyl-amino]-tetralin $C_{13}H_{17}ON = C_{10}H_{11}\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Acetamino-tetralin durch Erwärmen mit Natrium in Toluol und folgendes Behandeln mit Dimethylsulfat (SCHROETER, *A.* **426**, 59). — Nadeln (aus Benzin). F: 67—69°. Kp_{12}: 178—180°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

6-Benzamino-tetralin $C_{17}H_{17}ON = C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (H 1199). *B.* Beim Erwärmen von 6-Amino-tetralin mit Benzoylchlorid in Benzol oder Natronlauge (LINDNER, DJULGEROWA, MAYR, *M.* **44**, 340). Durch Hydrierung von Benzoyl-β-naphthylamin mit 2 Mol Wasserstoff in Gegenwart von Nickel-Kieselgur in Dekalin bei 170° und 15—30 Atm. Druck (CASSELLA & Co., D.R.P. 479401; *C.* **1929** II, 3186; *Frdl.* **16**, 668). — Nadeln (aus Aceton oder Äther). F: 167° (L., D., M.). — Wird erst bei längerem Erhitzen mit starker Salzsäure auf 120—130° verseift (L., STAUFER, *M.* **46**, 237).

[1]) Bezifferung von Tetralin s. E II **5**, 382.

Phthalsäure-mono-tetralyl-(6)-amid, N-Tetralyl-(6)-phthalamidsäure $C_{18}H_{17}O_3N = C_{10}H_{11} \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 6-Amino-tetralin und Phthalsäureanhydrid in Äther + Aceton (SCHROETER, *A.* **426**, 58). — Nadeln (aus Alkohol). F: 156,5—158,5° (Zers.). — Geht bei schnellem Erhitzen auf 185° in N-Tetralyl-(6)-phthalimid (Syst. Nr. 3210) über.

Oximinoessigsäure-tetralyl-(6)-amid $C_{12}H_{14}O_2N_2 = C_{10}H_{11} \cdot NH \cdot CO \cdot CH{:}N \cdot OH$. *B.* Aus 6-Amino-tetralin beim Kochen mit Chloralhydrat und Hydroxylamin in verd. Alkohol (v. BRAUN, *A.* **451**, 27) oder mit Chloralhydrat und Hydroxylaminsulfat in Wasser (MAYER, SCHÄFER, ROSENBACH, *Ar.* **1929**, 578). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 168° (M., SCH., R.), 166° (v. BR.). — Liefert beim Erwärmen mit ca. 90%iger Schwefelsäure auf 70° hauptsächlich 5.6-Tetramethylen-isatin (Syst. Nr. 3222) (v. BR.; M., SCH., R.) und wenig 4.5-Tetramethylen-isatin (v. BR.).

2.3(oder 3.4)-Dibrom-6-amino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 2.3(oder 3.4)-Dibrom-6-amino-tetralin $C_{10}H_{11}NBr_2$, Formel I oder II. *B.* Aus 5.6 (oder 5.8)-Dihydro-naphthylamin-(2) und Brom in Alkohol + Äther bei 0° (WINDAUS, *B.* **57**, 1735). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 62°.

I. BrHC—CH₂ / BrHC—CH₂ ·NH₂ II. BrHC—CHBr / H₂C—CH₂ ·NH₂ III. H₂C—CH₂ / H₂C—CH₂ ·NH₂, NO₂

5-Nitro-6-amino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 5-Nitro-6-amino-tetralin $C_{10}H_{12}O_2N_2$, Formel III. *B.* Aus 5.6-Dinitro-tetralin durch partielle Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol (VESELÝ, REIN, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 364; *C.* **1929** II, 1669) oder mit der berechneten Menge Zinn(II)-chlorid und alkoh. Salzsäure in Eisessig (SCHROETER, *A.* **426**, 68). Durch Verseifen von 5-Nitro-6-acetamino-tetralin mit alkoh. Salzsäure (SCHR., *A.* **426**, 68; vgl. Tetralin-Ges., D.R.P. 326486; *C.* **1921** II, 73; *Frdl.* **13**, 319). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 96° (SCHR.; V., R.).

5-Nitro-6-acetamino-tetralin $C_{12}H_{14}O_3N_2 = C_{10}H_{10}(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Nitro-6-acetyl-tetralin-oxim bei der Beckmannschen Umlagerung (BORSCHE, BODENSTEIN, *B.* **59**, 1915). Eine weitere Bildung s. S. 660 im Artikel 6-Acetamino-tetralin. — Fast farblose Nadeln (aus Äther oder aus Alkohol + Äther). F: 128—129° (SCHROETER, *A.* **426**, 68; BOR., BOD.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure liefert mit Salpetersäure 5.7-Dinitro-6-acetamino-tetralin (SCHR., *A.* **426**, 35, 71).

7-Nitro-6-amino-tetralin $C_{10}H_{12}O_2N_2$, Formel IV. *B.* Durch Verseifen von 7-Nitro-6-acet-amino-tetralin mit siedender alkoholischer Salzsäure (SCHROETER, *A.* **426**, 66; Tetralin-Ges., D.R.P. 326486; *C.* **1921** II, 73; *Frdl.* **13**, 320). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 125—127° (SCHR.). Leicht löslich in Äther, Benzol und Toluol (SCHR.). — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Dekalin unter Druck bei 150° 6.7-Diamino-tetralin (SCHR., *A.* **426**, 74; Tetralin-Ges., D.R.P. 333157; *C.* **1921** II, 738; *Frdl.* **13**, 322). Beim Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Behandeln des Diazoniumsalzes mit Natriumnitrit und Kupferpulver erhält man 6.7-Dinitro-tetralin und 7-Nitro-tetralol-(6) (CHUDOŽILOV, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 303; *C.* **1929** II, 738). — Hydrochlorid. Nadeln. Wird durch Wasser vollständig hydrolysiert (SCHR.).

7-Nitro-6-methylamino-tetralin $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_{10}H_{10}(NO_2) \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 7-Nitro-6-amino-tetralin mit Dimethylsulfat auf dem Wasserbad (SCHROETER, *A.* **426**, 67). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 113—115°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

7-Nitro-6-acetamino-tetralin $C_{12}H_{14}O_3N_2 = C_{10}H_{10}(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* s. S. 660 im Artikel 6-Acetamino-tetralin. — Gelbe Nadeln (aus 95%igem Alkohol). F: 135° (SCHROETER, *A.* **426**, 66). — Gibt bei der Hydrierung mit Salpetersäure (D: 1,4) in konz. Schwefelsäure unter starker Kühlung neben geringeren Mengen anderer Produkte 5.7-Dinitro-6-acetamino-tetralin (SCHR., *A.* **426**, 71, 72).

7-Nitro-6-[methyl-acetyl-amino]-tetralin $C_{13}H_{16}O_3N_2 = C_{10}H_{10}(NO_2) \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 7-Nitro-6-methylamino-tetralin und Acetanhydrid in Gegenwart einer Spur Schwefelsäure (SCHROETER, *A.* **426**, 67). — Pulver. F: 107—108,5°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Äther.

IV. H₂C—CH₂ / H₂C—CH₂ ·NH₂, ·NO₂ V. H₂C—CH₂ / H₂C—CH₂ ·NH₂, NO₂ VI. H₂C—CH₂ / H₂C—CH₂ NO₂, ·NH₂, ·NO₂

8-Nitro-6-amino-tetralin $C_{10}H_{12}O_2N_2$, Formel V. *B.* Aus 5.7-Dinitro-tetralin bei der Reduktion mit Natriumhydrosulfid in siedendem Alkohol + Essigester (Tetralin-Ges., D.R.P. 333157; *C.* **1921** II, 738; *Frdl.* **13**, 321) oder (neben 5.7-Diamino-tetralin) bei der Reduktion

mit 3 Mol Wasserstoff in Gegenwart von Nickel in Tetralin bei 180° unter Druck (SCHROETER, *A.* **426**, 70). Durch Kochen von 8-Nitro-6-acetamino-tetralin mit alkoh. Salzsäure oder 25%iger Schwefelsäure (SCHR.). — Gelbes Krystallpulver. F: 55° (SCHR.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (SCHR.). — Gibt beim Diazotieren und Verkochen mit Wasser harzartige oder amorphe Produkte; beim Kochen des Sulfats mit Natriumnitrit und alkoh. Schwefelsäure entsteht 5-Nitro-tetralin (SCHR., *A.* **426**, 70). — Sulfat $C_{10}H_{12}O_2N_2 + H_2SO_4$. Blättchen (aus 2 n-Schwefelsäure) (SCHR., *A.* **426**, 69).

8-Nitro-6-acetamino-tetralin $C_{12}H_{14}O_3N_2 = C_{10}H_{10}(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Als Hauptprodukt beim Nitrieren von 6-Acetamino-tetralin mit ca. 1 Mol 82%iger Salpetersäure in konz. Schwefelsäure bei ca. —5° (SCHROETER, *A.* **426**, 26, 66, 69; Tetralin-Ges., D.R.P. 326486; *C.* **1921** II, 73; *Frdl.* **13**, 320). — Nadeln (aus Alkohol). F: 194° (SCHR.). Schwer löslich in Äther und Benzol. — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Tetralin bei 150° und 10—12 Atm. Druck 5-Amino-7-acetamino-tetralin (SCHR., *A.* **426**, 79). Beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,4) in konz. Schwefelsäure unter starker Kühlung entsteht 7.8-Dinitro-6-acetamino-tetralin (SCHR., *A.* 426, 72).

5.7-Dinitro-6-amino-tetralin $C_{10}H_{11}O_4N_3$, Formel VI auf S. 661. *B.* Durch Verseifen von 5.7-Dinitro-6-acetamino-tetralin mit siedender alkoholischer Salzsäure (SCHROETER, *A.* **426**, 72) oder mit verd. Schwefelsäure bei 60° (VESELÝ, CHUDOŽILOV, *Bl.* [4] **37**, 1442). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 166—168° (SCHR., *A.* **426**, 72). — Gibt bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure 5.6.7-Triamino-tetralin (SCHR., *A.* **426**, 82).

5.7-Dinitro-6-acetamino-tetralin $C_{12}H_{13}O_5N_3 = C_{10}H_9(NO_2)_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Nitrierung von 7-Nitro-6-acetamino-tetralin oder 5-Nitro-6-acetamino-tetralin mit Salpetersäure (D: 1,4) in konz. Schwefelsäure unter starker Kühlung (SCHROETER, *A.* **426**, 71). Eine weitere Bildung s. u. im Artikel 7.8-Dinitro-6-acetamino-tetralin. — Nadeln (aus 85%igem Alkohol). F: 190°. In Natronlauge mit gelber Farbe unverändert löslich.

7.8-Dinitro-6-amino-tetralin $C_{10}H_{11}O_4N_3$, Formel VII. *B.* Durch Verseifen von 7.8-Dinitro-6-acetamino-tetralin mit siedender wäßrig-alkoholischer Salzsäure (SCHROETER, *A.* **426**, 73). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 157°. Unlöslich in Alkalien, löslich in überschüssiger rauchender Salzsäure. — Gibt bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure 5.6.7-Triamino-tetralin (SCHR., *A.* **426**, 81). — Hydrochlorid. Gelbliche Nadeln. Wird durch Wasser gespalten (SCHR., *A.* **426**, 73).

7.8-Dinitro-6-acetamino-tetralin $C_{12}H_{13}O_5N_3 = C_{10}H_9(NO_2)_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Nitrieren von 6-Acetamino-tetralin mit ca. $2^1/_2$ Mol 91%iger Salpetersäure in konz. Schwefelsäure bei —5°, neben geringeren Mengen 5.7-Dinitro-6-acetamino-tetralin (SCHROETER, *A.* **426**, 73). Durch Nitrieren von 8-Nitro-6-acetamino-tetralin mit 67%iger Salpetersäure in konz. Schwefelsäure unter starker Kühlung (SCHR., *A.* **426**, 72). — Nadeln (aus Alkohol). F: 176—177°. In Natronlauge unverändert, aber viel schwerer löslich als 5.7-Dinitro-6-acetamino-tetralin.

VII. [Strukturformel: H_2C, CH_2, H_2C, CH_2; $\cdot NH_2$, $\cdot NO_2$, NO_2] VIII. [Strukturformel: NH_2, CH, CH_2, CH_2, CH_2] IX. [Strukturformel: CH_2, $CH\cdot NH_2$, CH_2, CH_2]

8. ***1-Amino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 1-Amino-tetralin***[1]**, *1.2.3.4-Tetrahydro-naphthylamin-(1), ac. Tetrahydro-α-naphthylamin*** $C_{10}H_{13}N$, Formel VIII (H 1200; E I 514). *B.* Durch Reduktion von α-Tetralon-oxim (vgl. H 1200) mit Natrium und Alkohol (v. BRAUN, BRAUNSDORF, KIRSCHBAUM, *B.* **55**, 3654). — Gibt beim Kochen mit $^1/_2$ Mol 1.5-Dibrom-pentan in Alkohol N-Tetralyl-(1)-piperidin (Syst. Nr. 3038).

9. ***2-Amino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 2-Amino-tetralin***[1]**, *1.2.3.4-Tetrahydro-naphthylamin-(2), ac. Tetrahydro-β-naphthylamin*** $C_{10}H_{13}N$, Formel IX. Inaktive Form (H 1200; E I 514). Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: PURVIS, *Pr. Cambridge phil. Soc.* **24**, 424; *C.* **1928** II, 1745. Der Dampf zeigt bei Ultraviolett-Belichtung keine Luminescenz (NUNAN, MARSH, *Soc.* **125**, 2127). — Das beim Erwärmen von 2-Amino-tetralin mit Amylnitrit erhaltene, als 1.4-Dihydro-naphthalin angesehene Produkt (vgl. H 1201) ist 1.2-Dihydro-naphthalin (STRAUS, LEMMEL, *B.* **54**, 35). Beim Behandeln mit 2 Mol Äthylenbromid entsteht N.N'-Di-tetralyl-(2)-piperazin (Syst. Nr. 3460) (v. BRAUN, GOLL, METZ, *B.* **59**, 2425 Anm. 8). Gibt beim Kochen mit $^1/_2$ Mol 1.5-Dibrom-pentan in Alkohol N-Tetralyl-(2)-piperidin (Syst. Nr. 3038) (v. BRAUN, BRAUNSDORF, KIRSCHBAUM, *B.* **55**, 3655). — Ausführliche Angaben über das pharmakologische Verhalten s. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 833. Über die fiebererregende Wirkung vgl. noch FUCHS, *Münch. med. Wschr.* **68**, 1084; *C.* **1921** III, 1252; DADLEZ,

[1]) **Bezifferung** von Tetralin s. E II **5**, 382.

KOSKOWSKI, *C. r. Soc. Biol.* **100**, 1238; *C.* **1929** II, 1710; ROSENOW, *Z. exp. Med.* **65**, 557; *C.* **1929** II, 2064; REGNIERS, *Arch. int. Pharmacod.* **35**, 72; *C.* **1929** II, 2219. Gehalt der Kaninchen-Muskulatur an Kreatin, Kreatinphosphorsäure und Glucose-6-phosphat nach subcutaner Injektion von 2-Amino-tetralin: RIESSER, *Ar. Pth.* **80** [1917], 200; PALLADIN, KUDRJAWZEWA, SSAWRON, *H.* **179**, 18. — $C_{10}H_{13}N + HNO_2$ (H 1201). F: 137—140° (Zers.) (STRAUS, LEMMEL, *B.* **54**, 35). Das beim Erhitzen erhaltene, als 1.4-Dihydro-naphthalin angesehene Produkt (vgl. H 1201) ist 1.2-Dihydro-naphthalin (ST., L.).

Inaktives 2-Methylamino-tetralin $C_{11}H_{15}N = C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot CH_3$ (E I 514). *B.* Bei der Reduktion von Methyl-β-naphthylamin mit Natrium und Amylalkohol (Höchster Farbw., D.R.P. 421505; *C.* **1926** I, 1294; *Frdl.* **15**, 1470). — Gelbliches Öl. Kp_{15}: 129—131°. Leicht löslich in Säuren. — Pharmakologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 839.

Inaktives 2-Dimethylamino-tetralin $C_{12}H_{17}N = C_{10}H_{11}\cdot N(CH_3)_2$ (H 1201; E I 514). Pharmakologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 839.

Inaktives Trimethyl-tetralyl-(2)-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{21}ON = C_{10}H_{11}\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ (E I 515). Pharmakologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 839.

Inaktives 2-Allylamino-tetralin, Allyl-[dl-tetralyl-(2)-amin] $C_{13}H_{17}N = C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH{:}CH_2$. *B.* Bei schwachem Erwärmen von 2-Amino-tetralin mit Allylbromid in wasserfreiem Aceton (BRAUCHLI, CLOETTA, *Ar. Pth.* **129**, 73; *C.* **1928** I, 2731). — Schwer löslich in warmem Essigester. — Pharmakologisches Verhalten: BR., CL. — Hydrochlorid. F: 225° (Zers.). Leicht löslich in Wasser. — Hydrobromid. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 236°. Leicht löslich in Wasser.

Inaktives 2-Diallylamino-tetralin $C_{16}H_{21}N = C_{10}H_{11}\cdot N(CH_2\cdot CH{:}CH_2)_2$. *B.* Durch Erwärmen von 2-Amino-tetralin mit Allylbromid in Wasser (BRAUCHLI, CLOETTA, *Ar. Pth.* **129**, 75; *C.* **1928** I, 2731). — Öl. Kp_9: 164—165°. — Pharmakologische Wirkung: BR., CL. — Hydrochlorid. Nadeln. F: 111°. — Hydrobromid. Nadeln (aus Alkohol + Äther).

2-[2.4-Dinitro-anilino]-tetralin, [2.4-Dinitro-phenyl]-tetralyl-(2)-amin $C_{16}H_{15}O_4N_3 = C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol mit 2-Amino-tetralin und Alkohol im Rohr auf 100° (VAN DER KAM, *R.* **45**, 732). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 152°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform, schwer in Petroläther und Äther.

Methyl-tetralyl-(2)-aminomethansulfonsäure $C_{12}H_{17}O_3NS = C_{10}H_{11}\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Erwärmen von 2-Methylamino-tetralin mit 39,8%iger Formaldehyd-Lösung und 39,2%iger Natriumdisulfit-Lösung auf 50° (Höchster Farbw., D.R.P. 421505; *C.* **1926** I, 1294; *Frdl.* **15**, 1470). — Natriumsalz. Aus Alkohol. Zersetzt sich bei 187°.

[β-Amino-äthyl]-tetralyl-(2)-amin, N-Tetralyl-(2)-äthylendiamin $C_{12}H_{18}N_2 = C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Erwärmen von 2 Mol 2-Amino-tetralin mit 1 Mol N-[β-Brom-äthyl]-phthalimid (Syst. Nr. 3210) auf dem Wasserbad und folgendes Behandeln mit konz. Salzsäure bei 120° (v. BRAUN, GOLL, METZ, *B.* **59**, 2420). — Kp_{13}: 155—156°. Leicht löslich in Wasser. — Dihydrochlorid. F: 218°. Leicht löslich in Wasser. — Pikrat. F: 207°. Schwer löslich in Alkohol.

[γ-Amino-propyl]-tetralyl-(2)-amin, N-Tetralyl-(2)-trimethylendiamin $C_{13}H_{20}N_2 = C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot [CH_2]_3\cdot NH_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (v. BRAUN, GOLL, METZ, *B.* **59**, 2420). — Kp_{20}: 193—197°. Leicht löslich in Wasser. — Hydrochlorid $C_{13}H_{20}N_2 + 2\,HCl$. F: 217°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol. — Pikrat. Krystalle (aus Alkohol). F: 200°.

N.N′-Di-tetralyl-(2)-trimethylendiamin $C_{23}H_{30}N_2 = C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot [CH_2]_3\cdot NH\cdot C_{10}H_{11}$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol Trimethylenbromid mit 5 Mol 2-Amino-tetralin auf dem Wasserbad (v. BRAUN, GOLL, METZ, *B.* **59**, 2425). — Krystalle. F: 60°. Kp_{12}: 295—297°. — Hydrobromid $C_{23}H_{30}N_2 + 2\,HBr$. Krystalle (aus Alkohol). F: 271°.

[δ-Amino-butyl]-tetralyl-(2)-amin, N-Tetralyl-(2)-tetramethylendiamin $C_{14}H_{22}N_2 = C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot [CH_2]_4\cdot NH_2$. *B.* Durch Verseifen der folgenden Verbindung (v. BRAUN, GOLL, METZ, *B.* **59**, 2420). — Kp_{12}: 190°. Löslich in Wasser. — Pharmakologische Wirkung: v. B., G., M., *B.* **59**, 2417. — Hydrochlorid $C_{14}H_{22}N_2 + 2\,HCl$. Schmilzt nicht bis 300°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol. — Pikrat. F: 166°.

[δ-Benzamino-butyl]-tetralyl-(2)-amin, N-Benzoyl-N′-tetralyl-(2)-tetramethylendiamin $C_{21}H_{26}ON_2 = C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot [CH_2]_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von 2 Mol 2-Amino-tetralin mit 1 Mol N-[δ-Chlor-butyl]-benzamid auf dem Wasserbad (v. BRAUN, GOLL, METZ, *B.* **59**, 2420). — Dickes Öl. Kp_{12}: 320° (fast ohne Zersetzung). Unlöslich in Wasser. — $C_{21}H_{26}ON_2 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 235°. Schwer löslich in verd. Salzsäure.

[ε-Amino-n-amyl]-tetralyl-(2)-amin, N-Tetralyl-(2)-pentamethylendiamin $C_{15}H_{24}N_2 = C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot[CH_2]_5\cdot NH_2$. *B.* Durch Verseifen der folgenden Verbindung (v. BRAUN, GOLL, METZ, *B.* **59**, 2421). — Kp_{14}: 210°. Leicht löslich in Wasser. — Pharmakologische Wirkung: v. B., G., M., *B.* **59**, 2417. — Hydrochlorid $C_{15}H_{24}N_2 + 2HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 270°. — Pikrat. F: 125°.

[ε-Benzamino-n-amyl]-tetralyl-(2)-amin, N-Benzoyl-N′-tetralyl-(2)-pentamethylendiamin $C_{22}H_{28}ON_2 = C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot[CH_2]_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von 2 Mol 2-Amino-tetralin mit 1 Mol N-[ε-Chlor-n-amyl]-benzamid auf dem Wasserbad (v. BRAUN, GOLL, METZ, *B.* **59**, 2421). — F: 180°. Kp_{12}: 322° (fast ohne Zersetzung). Schwer löslich in Äther. — Hydrochlorid $C_{22}H_{28}ON_2 + HCl$. F: 215°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

[ζ-Amino-hexyl]-tetralyl-(2)-amin, N-Tetralyl-(2)-hexamethylendiamin $C_{16}H_{26}N_2 = C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot[CH_2]_6\cdot NH_2$. Kp_{12}: 221° (v. BRAUN, GOLL, METZ, *B.* **59**, 2421). — Pharmakologische Wirkung: v. B., G., M., *B.* **59**, 2417. — Hydrochlorid $C_{16}H_{26}N_2 + 2HCl$. F: 295°. Leicht löslich in Wasser. — Pikrat. F: 175°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

[ζ-Benzamino-hexyl]-tetralyl-(2)-amin, N-Benzoyl-N′-tetralyl-(2)-hexamethylendiamin $C_{23}H_{30}ON_2 = C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot[CH_2]_6\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 2 Mol 2-Amino-tetralin mit 1 Mol N-[ζ-Chlor-hexyl]-benzamid [erhalten beim Destillieren von α.ζ-Bis-benzamino-hexan mit Phosphorpentachlorid im Vakuum und folgenden Behandeln mit siedendem Wasser (v. BRAUN, MÜLLER, *B.* **38** [1905], 2345)] auf dem Wasserbad (v. BRAUN, GOLL, METZ, *B.* **59**, 2421). — Dicker Sirup. Kp_2: 280° (sehr geringe Zersetzung). — Hydrochlorid $C_{23}H_{30}ON_2 + HCl$. F: 236°.

[η-Amino-heptyl]-tetralyl-(2)-amin, N-Tetralyl-(2)-heptamethylendiamin $C_{17}H_{28}N_2 = C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot[CH_2]_7\cdot NH_2$. Kp_{12}: 232° (v. BRAUN, GOLL, METZ, *B.* **59**, 2422). — Pharmakologische Wirkung: v. B., G., M., *B.* **59**, 2417. — Hydrochlorid $C_{17}H_{28}N_2 + 2HCl$. F: 295°. Leicht löslich in Wasser. — Pikrat. F: 195°.

N.N′-Di-tetralyl-(2)-heptamethylendiamin $C_{27}H_{38}N_2 = C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot[CH_2]_7\cdot NH\cdot C_{10}H_{11}$. *B.* Durch längeres Erwärmen von 1.7-Dichlor-heptan mit überschüssigem 2-Amino-tetralin auf dem Wasserbad (v. BRAUN, GOLL, METZ, *B.* **59**, 2425). — Öl. Zersetzt sich beim Destillieren. — Hydrochlorid $C_{27}H_{38}N_2 + 2HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 265°. Schwer löslich in Wasser. — Pikrat. Öl. — Pikrolonat. Gelbe Blättchen. Zersetzt sich bei 248—249°.

[η-Benzamino-heptyl]-tetralyl-(2)-amin, N-Benzoyl-N′-tetralyl-(2)-heptamethylendiamin $C_{24}H_{32}ON_2 = C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot[CH_2]_7\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von 2 Mol 2-Amino-tetralin mit 1 Mol N-[η-Chlor-heptyl]-benzamid auf dem Wasserbad (v. BRAUN, GOLL, METZ, *B.* **59**, 2421). — F: 140°. Kp_{12}: ca. 340°. Schwer löslich in Äther. — Hydrochlorid $C_{24}H_{32}ON_2 + HCl$. F: 183°. Sehr schwer löslich in Wasser.

N.N′-Dinitroso-N.N′-di-tetralyl-(2)-trimethylendiamin $C_{23}H_{28}O_2N_4 = C_{10}H_{11}\cdot N(NO)\cdot[CH_2]_3\cdot N(NO)\cdot C_{10}H_{11}$. Krystalle (aus Methanol). F: 163° (Zers.) (v. BRAUN, GOLL, METZ, *B.* **59**, 2425).

10. ***1-Aminomethyl-hydrinden*** $C_{10}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel (E I 516). Pharmakologisches Verhalten: BRY, *Z. exp. Path. Therap.* **16** [1914], 187.

$C_6H_4<^{CH_2}_{CH}>CH_2$; $CH_2\cdot NH_2$ (an CH)

4. Amine $C_{11}H_{15}N$.

1. ***5-Amino-1-phenyl-penten-(1 oder 3), ε-Phenyl-β (oder δ)-pentenylamin*** $C_{11}H_{15}N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_3\cdot NH_2$ oder $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot NH_2$.

5-Isoamylamino-1-phenyl-penten-(1 oder 3) $C_{16}H_{25}N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_3\cdot NH\cdot C_5H_{11}$ oder $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_5H_{11}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Isoamylamino-5-phenyl-penten-(2 oder 4)-carbonsäure-(1) mit der 5-fachen Menge Fluoren auf 220° (SKITA, WULFF, *A.* **455**, 39). — Hydrochlorid $C_{16}H_{25}N + HCl$. Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). F: 215°.

2. ***4-Amino-1-cyclopentyl-benzol, 4-Cyclopentyl-anilin*** $C_{11}H_{15}N = \begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

4-Dimethylamino-1-cyclopentyl-benzol, N.N-Dimethyl-4-cyclopentyl-anilin $C_{13}H_{19}N = C_5H_9\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von 1-[4-Dimethylamino-phenyl]-cyclopenten-(1) mit Natrium und Alkohol (v. BRAUN, *A.* **472**, 37). — Flüssigkeit. Kp_{12}: 156°. — Hydrochlorid. F: 175°. — Pikrat. F: 134°.

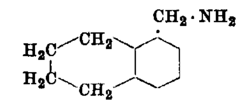
Trimethyl-[4-cyclopentyl-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{14}H_{23}ON = C_5H_9\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Jodid. F: 179° (v. BRAUN, *A.* **472**, 37).

3. ***2-Amino-1-methyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 6-Amino-5-methyl-tetralin, 1-Methyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthylamin-(2)*** $C_{11}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei zweimaliger Reduktion von 2-Amino-1-methyl-naphthalin mit Natrium und Isoamylalkohol (MAYER, SCHNECKO, *B.* **56**, 1410). — Öl. Kp_{30}: 170—175°. Zieht kein Kohlendioxyd aus der Luft an. — Läßt sich diazotieren und kuppelt dann mit β-Naphthol zu einem tiefroten Farbstoff. — Hydrochlorid. Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 263—264°.

6-Acetamino-5-methyl-tetralin $C_{13}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_{10}H_{10} \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Amino-5-methyl-tetralin und Acetanhydrid (MAYER, SCHNECKO, *B.* **56**, 1411). — Blättchen (aus Eisessig). F: 134°.

6-Benzamino-5-methyl-tetralin $C_{18}H_{19}ON = CH_3 \cdot C_{10}H_{10} \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Blättchen. F: 222° (MAYER, SCHNECKO, *B.* **56**, 1411).

4. ***1-Aminomethyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 5-Aminomethyl-tetralin, [Tetralyl-(5)-methyl]-amin,*** $C_{11}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben geringen Mengen Bis-[tetralyl-(5)-methyl]-amin (s. u.) bei der Hydrierung von 5-Cyan-tetralin in Gegenwart von Nickel in Tetralin bei 110—130° und ca. 20 Atm. Druck (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* **56**, 2000). Durch Reduktion von 1-Aminomethyl-naphthalin mit 8 Atomen Natrium und Isoamylalkohol (v. BR., *B.* **55**, 1705). — Basisch riechendes Öl, das begierig Kohlensäure anzieht. Kp_{11}: 149—152° (v. BR.). — Hydrochlorid $C_{11}H_{15}N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 253° (v. BR.). — Pikrat. Goldgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 242° (v. BR.).



Bis-[tetralyl-(5)-methyl]-amin $C_{22}H_{27}N = (C_{10}H_{11} \cdot CH_2)_2NH$. *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. — F: 93° (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* **56**, 2000). — Hydrochlorid. F: 212°. Schwer löslich in Wasser.

5-Acetaminomethyl-tetralin $C_{13}H_{17}ON = C_{10}H_{11} \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. F: 125°. Leicht löslich in heißem Alkohol (v. BRAUN, *B.* **55**, 1705).

5-Benzaminomethyl-tetralin $C_{18}H_{19}ON = C_{10}H_{11} \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 144° (v. BRAUN, *B.* **55**, 1705). Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol (v. BR.). — Liefert beim Verschmelzen mit 1 Mol Phosphorpentachlorid 5-Chlormethyl-tetralin, Benzonitril und andere Produkte (v. BR., GRUBER, KIRSCHBAUM, *B.* **55**, 3673).

N-Phenyl-N'-[tetralyl-(5)-methyl]-harnstoff $C_{18}H_{20}ON_2 = C_{10}H_{11} \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. F: 199° (v. BRAUN, *B.* **55**, 1705). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

N-Phenyl-N'-[tetralyl-(5)-methyl]-thioharnstoff $C_{18}H_{20}N_2S = C_{10}H_{11} \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. F: 153° (v. BRAUN, *B.* **55**, 1705). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

Bis-[tetralyl-(5)-methyl]-nitrosamin $C_{22}H_{26}ON_2 = (C_{10}H_{11} \cdot CH_2)_2N \cdot NO$. Krystalle. F: 90—91° (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* **56**, 2000).

5. ***1-Aminomethyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 1-Aminomethyl-tetralin, [Tetralyl-(1)-methyl]-amin*** $C_{11}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel (H 1208). Pharmakologische Wirkung: v. BRAUN, GRUBER, KIRSCHBAUM, *B.* **55**, 3667. — Hydrochlorid (H 1208). F: 230° (v. B., *B.* **55**, 1706). — Pikrat. F: 170° (v. B., G., K., *B.* **55**, 3672).

1-Benzaminomethyl-tetralin $C_{18}H_{19}ON = C_{10}H_{11} \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 125—126° (v. BRAUN, *B.* **55**, 1706; v. B., GRUBER, KIRSCHBAUM, *B.* **55**, 3672).

N'-Phenyl-N'-[tetralyl-(1)-methyl]-harnstoff $C_{18}H_{20}ON_2 = C_{10}H_{11} \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 1208). Vgl. dazu v. BRAUN, *B.* **55**, 1706.

6. ***2-Aminomethyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 6-Aminomethyl-tetralin, [Tetralyl-(6)-methyl]-amin*** $C_{11}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2-Aminomethyl-naphthalin mit Natrium und Isoamylalkohol (v. BRAUN, *B.* **55**, 1707). Neben überwiegenden Mengen Bis-[tetralyl-(6)-methyl]-amin (s. u.) bei der Hydrierung von 6-Cyan-tetralin in Gegenwart von Nickel in Tetralin bei 110—130° und ca. 20 Atm. Druck (v. B., BLESSING, ZOBEL, *B.* **56**, 2000). In ca. 30%iger Ausbeute bei der Reduktion von 6-Cyan-tetralin mit Natrium und Alkohol (v. B., *B.* **55**, 1706). — Flüssigkeit. Kp_{11}: 146—148° (v. B.). — Hydrochlorid $C_{11}H_{15}N + HCl$. F: 248° (v. B.). Löslich in kaltem Alkohol. — Pikrat. F: 215° (v. B.). Löslich in kaltem Alkohol.

Bis-[tetralyl-(6)-methyl]-amin $C_{22}H_{27}N = (C_{10}H_{11} \cdot CH_2)_2NH$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Flüssigkeit. Erstarrt bei 0° krystallinisch. Kp_{11}: 265—267° (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* **56**, 2000). — Hydrochlorid. F: 245°. Sehr schwer löslich in Wasser.

6-Benzaminomethyl-tetralin $C_{18}H_{19}ON = C_{10}H_{11}\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 165° (v. BRAUN, *B.* 55, 1707). Kp_{10}: 260—265° (v. B.). — Gibt beim Schmelzen mit Phosphorpentachlorid 6-Chlormethyl-tetralin (E II 5, 394) und Benzonitril (v. B., GRUBER, KIRSCHBAUM, *B.* 55, 3673).

6-[4-Nitro-benzaminomethyl]-tetralin $C_{18}H_{18}O_3N_2 = C_{10}H_{11}\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. F: 170° (v. BRAUN, *B.* 55, 1707). Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Benzoylderivat des Bis-[tetralyl-(6)-methyl]-amins $C_{29}H_{31}ON = (C_{10}H_{11}\cdot CH_2)_2N\cdot CO\cdot C_6H_5$. F: 241—242° (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* 56, 2000).

N-Phenyl-N'-[tetralyl-(6)-methyl]-thioharnstoff $C_{18}H_{20}N_2S = C_{10}H_{11}\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. F: 130° (v. BRAUN, *B.* 55, 1707). Leicht löslich in kaltem Alkohol.

Bis-[tetralyl-(6)-methyl]-nitrosamin $C_{22}H_{26}ON_2 = (C_{10}H_{11}\cdot CH_2)_2N\cdot NO$. Krystalle (aus Ligroin). F: 76° (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* 56, 2000).

7. ***2-Aminomethyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 2-Aminomethyl-tetralin, [Tetralyl-(2)-methyl]-amin*** $C_{11}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel (H 1208). Pharmakologisches Verhalten: CLOETTA, WASER, *Ar. Pth.* 98 [1923], 198.

(Formel: $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot NH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}$)

2-Methylaminomethyl-tetralin, Methyl-[tetralyl-(2)-methyl]-amin $C_{12}H_{17}N = C_{10}H_{11}\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von 0,5 Mol Dimethylsulfat auf 2-Aminomethyl-tetralin in absol. Alkohol oder Methanol (CLOETTA, WASER, *Ar. Pth.* 98, 209; *C.* 1923 III, 1186). — Öl. Kp_{17}: 139—139,6°. — Pharmakologisches Verhalten: CL., W. — Hydrochlorid. Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung gegen 140°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

2-Diallylaminomethyl-tetralin, Diallyl-[tetralyl-(2)-methyl]-amin $C_{17}H_{23}N = C_{10}H_{11}\cdot CH_2\cdot N(CH_2\cdot CH:CH_2)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Aminomethyl-tetralin mit Allylbromid in Wasser (BRAUCHLI, CLOETTA, *Ar. Pth.* 129, 77; *C.* 1928 I, 2731). — Öl. Kp_{10}: 172—173°. — Pharmakologisches Verhalten: BR., CL.

2-Acetaminomethyl-tetralin $C_{13}H_{17}ON = C_{10}H_{11}\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 1208). Pharmakologisches Verhalten: CLOETTA, WASER, *Ar. Pth.* 98 [1923], 198.

5. Amine $C_{12}H_{17}N$.

1. ***4-Amino-1-[α-methyl-α-pentenyl]-benzol, 2-[4-Amino-phenyl]-hexen-(2)*** $C_{12}H_{17}N = C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

2-[4-Dimethylamino-phenyl]-hexen-(2), p-Isohexenyl-dimethylanilin $C_{14}H_{21}N = C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* In geringer Menge neben 2.2-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-hexan bei längerem Erhitzen von Methylbutylketon mit je 2 Mol Dimethylanilin und konz. Salzsäure auf 170° (v. BRAUN, *A.* 472, 48). — Nicht rein erhalten. Gelbliches Öl. Kp_{12}: 160—162°.

Hydroxymethylat $C_{15}H_{25}ON = C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Jodid. F: 175° (v. BRAUN, *A.* 472, 48).

2. ***2-Amino-1-phenyl-cyclohexan, 2-Phenyl-cyclohexylamin*** $C_{12}H_{17}N = C_6H_5\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH(NH_2)\cdot CH_2\\ CH_2\text{———}CH_2\end{smallmatrix}>CH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 1-Phenyl-cyclohexanon-(2)-oxim mit Natrium und Alkohol (v. BRAUN, GRUBER, KIRSCHBAUM, *B.* 55, 3671). — F: 59—60°. Kp_{12}: 133—134°. — Hydrochlorid $C_{12}H_{17}N + HCl$. Krystalle. F: 253°. — Chloroplatinat. Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 222°.

Trimethyl-[2-phenyl-cyclohexyl]-ammoniumhydroxyd $C_{15}H_{25}ON = C_6H_5\cdot C_6H_{10}\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ (E I 518). — Jodid $C_{15}H_{24}N\cdot I$ (E I 518). Blättchen. F: 235° (vgl. dagegen E I 518) (v. BRAUN, GRUBER, KIRSCHBAUM, *B.* 55, 3671). Ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol.

Dimethyl-äthyl-[2-phenyl-cyclohexyl]-ammoniumhydroxyd $C_{16}H_{27}ON = C_6H_5\cdot C_6H_{10}\cdot N(C_2H_5)(CH_3)_2\cdot OH$. — Jodid $C_{16}H_{26}N\cdot I$. *B.* In geringer Menge bei der Einw. von Methyljodid auf das bei der Reduktion von 9-Methyl-9-äthyl-1.2.3.4.10.11-hexahydro-carbazoliumchlorid mit Natriumamalgam erhaltene Basengemisch (v. BRAUN, *B.* 56, 1572). Krystalle. F: 186°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform.

2-Acetamino-1-phenyl-cyclohexan $C_{14}H_{19}ON = C_6H_5\cdot C_6H_{10}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. F: 130° (v. BRAUN, GRUBER, KIRSCHBAUM, *B.* 55, 3671). Etwas löslich in angesäuertem Wasser.

N-Phenyl-N'-[2-phenyl-cyclohexyl]-thioharnstoff $C_{19}H_{22}N_2S = C_6H_5\cdot C_6H_{10}\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. F: 185° (v. BRAUN, GRUBER, KIRSCHBAUM, *B.* 55, 3671). Schwer löslich in Alkohol.

3. ***2-Amino-1-cyclohexyl-benzol, 2-Cyclohexyl-anilin*** $C_{12}H_{17}N$ = $H_2C<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

2-Methyläthylamino-1-cyclohexyl-benzol $C_{15}H_{23}N = C_6H_{11}\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Reduktion von 9-Methyl-9-äthyl-1.2.3.4.10.11-hexahydro-carbazoliumchlorid mit Natriumamalgam (v. BRAUN, *B.* **56**, 1572). — Kp_{12}: 147—149°. Riecht wie Dimethylanilin. — Reagiert nicht mit Methyljodid. — Pikrat. F: 164°.

4. ***4-Amino-1-cyclohexyl-benzol, 4-Cyclohexyl-anilin*** $C_{12}H_{17}N$ = $H_2C<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ (H 1209). *B.* Bei der Reduktion von 4-[Δ^1-Cyclohexenyl]-anilin (S. 672) mit überschüssigem Natrium und Alkohol (v. BRAUN, *A.* **472**, 28). — *Darst.* Durch Reduktion von [4-Nitro-phenyl]-cyclohexan (4-Nitro-1-cyclohexyl-benzol) mit Eisen und sehr verd. Salzsäure (MAYES, TURNER, *Soc.* **1929**, 504). — F: 55° (M., T.), 55—56° (I. G. Farbenind., D.R.P. 509045; *Frdl.* **17**, 442). — Das Sulfat liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) in konz. Schwefelsäure bei 0° 3-Nitro-4-cyclohexyl-anilin (M., T., *Soc.* **1929**, 505). Gibt beim Erhitzen mit Cyclohexanon geringe Mengen 4-Cyclohexyl-2.6-di-[Δ^1-cyclohexenyl]-anilin (S. 785) (v. B., *A.* **472**, 34).

4-Acetamino-1-cyclohexyl-benzol $C_{14}H_{19}ON = C_6H_{11}\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 1209). F: 129° (MAYES, TURNER, *Soc.* **1929**, 504).

4-Dimethylamino-1-[1-brom-cyclohexyl]-benzol, 1-Brom-1-[4-dimethylamino-phenyl]-cyclohexan $C_{14}H_{20}NBr = H_2C<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2}>CBr\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei mehrtägigem Aufbewahren von 1-[4-Dimethylamino-phenyl]-cyclohexen-(1) mit rauchender Bromwasserstoffsäure in der Kälte (v. BRAUN, *A.* **472**, 32). — F: 95°. — Gibt bei mehrtägigem Erwärmen mit Magnesiumcarbonat und wäßr. Aceton eine bei 45—48° schmelzende Verbindung [vielleicht 1-[4-Dimethylamino-phenyl]-cyclohexanol-(1)], die beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder beim Erwärmen mit wäßr. Säuren in 1-[4-Dimethylamino-phenyl]-cyclohexen-(1) übergeht. — Pikrat. Orangegelbe Krystalle. F: 152°.

2-Nitro-4-amino-1-cyclohexyl-benzol, 3-Nitro-4-cyclohexyl-anilin $C_{12}H_{16}O_2N_2$, Formel I. *B.* Beim Eintragen von Salpetersäure (D: 1,5) in eine Lösung von 4-Cyclohexyl-anilin-sulfat in konz. Schwefelsäure bei 0° (MAYES, TURNER, *Soc.* **1929**, 505). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 66°.

I. $H_2C<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH_2$ II. (Tetralin-Ring mit H_2C, CH_2, H_2C, CH_2 und Seitenkette $CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$)

5. ***1²-Amino-1-äthyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 5-[β-Amino-äthyl]-tetralin, β-[Tetralyl-(5)]-äthylamin*** $C_{12}H_{17}N$, Formel II. *B.* In mäßiger Ausbeute bei der Reduktion von 5-Cyanmethyl-tetralin (E II **9**, 419) mit Natrium und Alkohol (v. BRAUN, GRUBER, KIRSCHBAUM, *B.* **55**, 3674). — Ziemlich zähes Öl. Kp_{16}: 146—149°. Zieht an der Luft rasch Kohlendioxyd an. — Pharmakologisches Verhalten: v. B., G., K., *B.* **55**, 3667. — Hydrochlorid $C_{12}H_{17}N + HCl$. F: 245° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_{12}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Blättchen (aus Alkohol). F: 231°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

5-[β-Benzamino-äthyl]-tetralin $C_{19}H_{21}ON = C_{10}H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Spieße (aus Alkohol). F: 123° (v. BRAUN, GRUBER, KIRSCHBAUM, *B.* **55**, 3674).

6. Amine $C_{13}H_{19}N$.

1. ***2-Amino-1-benzyl-cyclohexan, 2-Benzyl-cyclohexylamin*** $C_{13}H_{19}N$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot HC<\substack{CH(NH_2)\cdot CH_2\\CH_2 — CH_2}>CH_2$.

a) ***cis-2-Amino-1-benzyl-cyclohexan, cis-2-Benzyl-cyclohexylamin*** $C_{13}H_{19}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 1-Benzyl-cyclohexanon-(2)-oxim mit Natriumamalgam und Eisessig in siedendem Alkohol, neben wenig trans-2-Benzyl-cyclohexylamin; Trennung der Isomeren über die Benzoylderivate (SCHÖPF, BOETTCHER, *A.* **448**, 3, 13). — Hydrochlorid. F: 223—224°. — Hydrobromid. F: 226—227°. — Acetat $C_{13}H_{19}N + C_2H_4O_2$. Krystalle (aus Äther + Alkohol). F: 170—171°.

cis-2-Dimethylamino-1-benzyl-cyclohexan $C_{15}H_{23}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von Dimethyl-β-phenäthyl-[cis-2-benzyl-cyclohexyl]-ammoniumjodid (s. u.) mit Silberoxyd in wäßr. Alkohol und Destillieren der erhaltenen Ammoniumbase unter vermindertem Druck (SCHÖPF, BOETTCHER, *A.* 448, 5, 16). — Hydrochlorid $C_{15}H_{23}N + HCl + H_2O$. Blättchen (aus Wasser). F: 229—230°. Gibt das Wasser bei 55° im Vakuum ab.

Trimethyl-[cis-2-benzyl-cyclohexyl]-ammoniumhydroxyd $C_{16}H_{27}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Jodid $C_{16}H_{26}N\cdot I$. *B.* Aus den beiden vorangehenden Verbindungen beim Behandeln mit Methyljodid bzw. mit Methyljodid und verd. Alkalilauge (SCHÖPF, BOETTCHER, *A.* 448, 14, 16). Krystalle (aus Akohol). F: 215—216°.

cis-2-β-Phenäthylamino-1-benzyl-cyclohexan $C_{21}H_{27}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von cis-2-Benzyl-cyclohexylamin mit β-Phenäthylbromid auf 80° bis 100° (SCHÖPF, BOETTCHER, *A.* 448, 4, 15). — Viscoses Öl. Kp_1: 195°. — Hydrochlorid. F: 204°. — Hydrobromid $C_{21}H_{27}N + HBr$. Blättchen (aus Alkohol). F: 214—215°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Dimethyl-β-phenäthyl-[cis-2-benzyl-cyclohexyl]-ammoniumhydroxyd $C_{23}H_{33}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot N(CH_3)_2(CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot OH$. — Jodid $C_{23}H_{32}N\cdot I$. *B.* Beim Schütteln von cis-2-β-Phenäthylamino-1-benzyl-cyclohexan mit überschüssigem Methyljodid in 1 n-Natronlauge bei Zimmertemperatur (SCHÖPF, BOETTCHER, *A.* 448, 4, 15). Krystalle (aus Alkohol oder Wasser). F: 178°. Liefert beim Schütteln mit Silberoxyd in verd. Alkohol und folgenden Destillieren im Vakuum cis-2-Dimethylamino-1-benzyl-cyclohexan (s. o.) und Styrol.

cis-2-Benzamino-1-benzyl-cyclohexan $C_{20}H_{23}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus cis-2-Benzyl-cyclohexylamin und 2,5 Mol Benzoylchlorid in Pyridin (SCHÖPF, BOETTCHER, *A.* 448, 13, 14). — Nadeln (aus Methanol). F: 155°. Ziemlich leicht löslich in Methanol und Benzol.

Benzoylderivat des cis-2-β-Phenäthylamino-1-benzyl-cyclohexans $C_{28}H_{31}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Prismen (aus Pyridin). F: 103—104° (SCHÖPF, BOETTCHER, *A.* 448, 15).

b) ***trans-2-Amino-1-benzyl-cyclohexan, trans-2-Benzyl-cyclohexylamin*** $C_{13}H_{19}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 1-Benzyl-cyclohexanon-(2)-oxim mit Natrium in siedendem Alkohol, neben wenig cis-2-Benzyl-cyclohexylamin; Trennung der Isomeren über die Benzoylderivate (SCHÖPF, BOETTCHER, *A.* 448, 3, 7). — Öl. Kp_{10}: 148°. Nimmt sehr leicht Kohlendioxyd auf. — Hydrochlorid. Krystallisiert aus der warmen konzentrierten wäßrigen Lösung in Nadeln, die bei weiterem Abkühlen in Prismen übergehen. F: 236—237°. Leicht löslich in kaltem Wasser; wird durch konz. Salzsäure gefällt. — Hydrobromid $C_{13}H_{19}N + HBr$. Krystallisiert analog dem Hydrochlorid. F: 217—218°. — Pikrat. Krystalle (aus Wasser). F: 157—158°. — Acetat $C_{13}H_{19}N + C_2H_4O_2$. Nadeln. F: 164°.

trans-2-Methylamino-1-benzyl-cyclohexan $C_{14}H_{21}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrobromid entsteht neben anderen Produkten bei der Hydrierung von 6-Methylamino-1-benzyl-cyclohexen-(1)-hydrobromid in Gegenwart von Platinoxyd in wäßrig-alkoholischer Essigsäure bei 50° (SCHÖPF, BOETTCHER, *A.* 448, 5, 18). — Wurde nicht rein erhalten. Öl. $Kp_{10,5}$: 149°. — Hydrobromid. Krystalle (aus verd. Aceton). Sintert bei 145°, schmilzt bei 162—163°.

trans-2-Dimethylamino-1-benzyl-cyclohexan $C_{15}H_{23}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von Dimethyl-β-phenäthyl-[trans-2-benzyl-cyclohexyl]-ammoniumjodid (s. S. 669) mit Silberoxyd in heißem Wasser und Destillieren der erhaltenen Ammoniumbase unter vermindertem Druck (SCHÖPF, BOETTCHER, *A.* 448, 5, 12). — Bei 11 mm Druck destillierbar.

Trimethyl-[trans-2-benzyl-cyclohexyl]-ammoniumhydroxyd $C_{16}H_{27}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Jodid $C_{16}H_{26}N\cdot I$. *B.* Beim Behandeln von trans-2-Amino-1-benzyl-cyclohexan mit Methyljodid und Alkalilauge (SCHÖPF, BOETTCHER, *A.* 448, 10). Aus der vorangehenden Verbindung und Methyljodid (SCH., B., *A.* 448, 12). Nadeln (aus Alkohol). F: 205° (Zers.) (SCH., B., *A.* 448, 10).

trans-2-β-Phenäthylamino-1-benzyl-cyclohexan $C_{21}H_{27}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von trans-2-Benzyl-cyclohexylamin mit β-Phenäthylbromid auf 80° (SCHÖPF, BOETTCHER, *A.* 448, 10). — Stark lichtbrechendes, viscoses Öl. Kp_1: 170°. — Hydrochlorid. F: 177°. — Hydrobromid $C_{21}H_{27}N + HBr$. Krystalle (aus Wasser). F: 167—168°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Aceton. — Hydrojodid. F: 185°.

trans-2-[Methyl-β-phenäthylamino]-1-benzyl-cyclohexan $C_{22}H_{29}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus trans-2-β-Phenäthylamino-1-benzyl-cyclohexan und überschüssigem Methyljodid in Äther oder in 1 n-Natronlauge (SCHÖPF, BOETTCHER, *A.* 448, 11). Beim Erhitzen von trans-2-Methylamino-1-benzyl-cyclohexan mit β-Phenäthylbromid auf 110° bis 140° (SCH., B., *A.* 448, 19). — Dickflüssiges, stark lichtbrechendes Öl. Kp_1: 186°. — Hydrochlorid $C_{22}H_{29}N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 180—181°.

Dimethyl-β-phenäthyl-[trans-2-benzyl-cyclohexyl]-ammoniumhydroxyd $C_{23}H_{33}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot N(CH_3)_2(CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von trans-2-[Methyl-β-phenäthylamino]-1-benzyl-cyclohexan mit überschüssigem Methyljodid im Rohr auf 100° (SCHÖPF, BOETTCHER, *A.* **448**, 11). — Das Jodid gibt mit 50%iger Alkalilauge Krystalle der freien Base. Beim Schütteln des Jodids mit Silberoxyd in Wasser und folgenden Destillieren im Vakuum erhält man trans-2-Dimethylamino-1-benzyl-cyclohexan und Styrol. — Jodid $C_{23}H_{32}N\cdot I$. Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 178—179°.

trans-2-Benzamino-1-benzyl-cyclohexan $C_{20}H_{23}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Neben trans-2-Dibenzoylamino-1-benzyl-cyclohexan beim Erwärmen von trans-2-Benzyl-cyclohexylamin mit Benzoylchlorid in Pyridin auf dem Wasserbad (SCHÖPF, BOETTCHER, *A.* **448**, 8). — Nadeln (aus Essigester). F: 162—163°. Leicht löslich in Methanol, Eisessig, Aceton und Alkohol, schwerer in Benzol, Äther und kaltem Essigester.

Benzoylderivat des trans-2-β-Phenäthylamino-1-benzyl-cyclohexans $C_{28}H_{31}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Prismen (aus Benzin). F: 102° (SCHÖPF, BOETTCHER, *A.* **448**, 11).

trans-2-Dibenzoylamino-1-benzyl-cyclohexan $C_{27}H_{27}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot N(CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* s. o. bei trans-2-Benzamino-1-benzyl-cyclohexan. — Prismen. F: 134—135° (SCHÖPF, BOETTCHER, *A.* **448**, 9). Ziemlich schwer löslich in heißem Methanol, ziemlich leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig, leicht in Äther, Benzol und Essigester.

2. ***4-Amino-1-[3-methyl-cyclohexyl]-benzol, 1-Methyl-3-[4-amino-phenyl]-cyclohexan, 4-[3-Methyl-cyclohexyl]-anilin*** $C_{13}H_{19}N =$
$H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CH_2 \text{———} CH_2}>CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

a) ***Linksdrehendes 1-Methyl-3-[4-amino-phenyl]-cyclohexan*** $C_{13}H_{19}N = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Durch Erwärmen des Acetylderivats mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (v. BRAUN, *A.* **472**, 84). — Kp_{18}: 176—178°. $[\alpha]_D^{17}$: —4,8° (Alkohol; p = 11).

Acetylderivat $C_{15}H_{21}ON = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Acetylderivat des rechtsdrehenden Methylcyclohexenyl-anilins (S. 674) durch Hydrierung in Gegenwart von Palladium in Methanol (v. BRAUN, *A.* **472**, 83). — F: 146°.

Benzoylderivat $C_{20}H_{23}ON = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. F: ca. 163° (v. BRAUN, *A.* **472**, 84).

Phenylthioharnstoff-Derivat $C_{20}H_{24}N_2S = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. F: ca. 120° (v. BRAUN, *A.* **472**, 84).

b) ***Inaktives 1-Methyl-3-[4-amino-phenyl]-cyclohexan*** $C_{13}H_{19}N = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Analog der linksdrehenden Form (s. o.) (v. BRAUN, *A.* **472**, 84). — Kp_{18}:176—178°.

Acetylderivat $C_{15}H_{21}ON = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Analog dem Acetylderivat der linksdrehenden Form (s. o.) (v. BRAUN, *A.* **472**, 84). — F: 136°.

7. Amine $C_{17}H_{27}N$.

1-Amino-1-phenyl-undecen-(10), Phenylundecylenamin $C_{17}H_{27}N = C_6H_5\cdot CH(NH_2)\cdot [CH_2]_8\cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Reduktion von ω-Decenyl-phenyl-keton-oxim (E II 7, 313) mit Natrium und absol. Alkohol (LÉVY, WELLISCH, *Bl.* [4] **45**, 940). — Hydrochlorid $C_{17}H_{27}N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 116—117°. [JACOBSHAGEN]

6. Monoamine $C_nH_{2n-9}N$.

1. Amine C_8H_7N.

Phenylacetylenyl-carbamidsäure $C_9H_7O_2N = C_6H_5\cdot C:C\cdot NH\cdot CO_2H$. *B.* Das Bariumsalz entsteht bei gelindem Erwärmen von Phenylpropiolsäure-chloramid mit Barytwasser (RINKES, *R.* **39**, 705, 707). — Gibt bei der Wasserdampf-Destillation Benzylcyanid. — Bariumsalz. Nadeln. Unbeständig.

Phenylacetylenyl-carbamidsäure-methylester $C_{10}H_9O_2N = C_6H_5\cdot C:C\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen einer äther. Lösung von Phenylpropiolsäure-azid mit Methanol (CURTIUS, KENNGOTT, *J. pr.* [2] **112**, 329). — Tafeln (aus Methanol). F: 156°. Löslich in Methanol, Alkohol, Äther und heißem Wasser. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure Phenylessigsäure.

Phenylacetylenyl - carbamidsäure - äthylester $C_{11}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot C:C\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (CURTIUS, KENNGOTT, *J. pr.* [2] **112**, 328). — Nadeln und Blättchen (aus Wasser), Prismen (aus Alkohol). F: 112°. Löslich in Chloroform, Alkohol, Äther und in heißem Wasser.

2. Amine C_9H_9N.

1. ***3-Amino-1-phenyl-propin-(1), γ-Phenyl-propargylamin*** $C_9H_9N = C_6H_5\cdot C:C\cdot CH_2\cdot NH_2$.

Trimethyl - [γ - phenyl - propargyl] - ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5\cdot C:C\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Bromid $C_{12}H_{16}N\cdot Br$. *B.* Aus γ-Phenyl-propargylbromid (E II **5**, 408) und Trimethylamin in Äther bei 0° (v. BRAUN, TAUBER, *A.* **458**, 105). F: 200°. Leicht löslich in Alkohol.

3-Anilino-1-phenyl-propin-(1), γ-Phenyl-propargylanilin $C_{15}H_{13}N = C_6H_5\cdot C:C\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von γ-Phenyl-propargylbromid mit 3 Mol Anilin, anfangs bei Raumtemperatur, dann auf dem Wasserbad (v. BRAUN, TAUBER, *A.* **458**, 107). — Krystalle. F: 29°. Kp_{15}: 206°. — Hydrochlorid $C_{15}H_{13}N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol durch Äther). F: 166°. — Pikrat. Zersetzt sich etwas oberhalb 200°.

Cinnamyl-[γ-phenyl-propargyl]-anilin $C_{24}H_{21}N = C_6H_5\cdot C:C\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von γ-Phenyl-propargylbromid mit 2 Mol Cinnamyl-anilin, anfangs bei Raumtemperatur, dann auf dem Wasserbad (v. BRAUN, TAUBER, *A.* **458**, 109). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 60°. Sehr schwer löslich in verd. Säuren. — Liefert bei der Einw. von Bromcyan in Äther Phenyl-[γ-phenyl-propargyl]-cyanamid.

Phenyl - [γ - phenyl - propargyl] - cyanamid $C_{16}H_{12}N_2 = C_6H_5\cdot C:C\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Beim Behandeln von γ-Phenyl-propargylanilin oder Cinnamyl-[γ-phenyl-propargyl]-anilin mit Bromcyan in Äther (v. BRAUN, TAUBER, *A.* **458**, 108, 110). — Nadeln (aus Äther durch Petroläther). F: 94°.

2. ***3-Amino-inden*** C_9H_9N, Formel I (R = H).

3-Anilino-inden, Indenyl-(3)-anilin $C_{15}H_{13}N$, Formel I (R = C_6H_5). *B.* Beim Behandeln von 3-Brom-inden mit Anilin (COURTOT, DONDELINGER, *C. r.* **177**, 536; *A. ch.* [10] **4**, 225). — Bräunliche Blättchen (aus Alkohol). F: 74—75°.

3. ***6-Amino-inden*** C_9H_9N, Formel II.

6-Acetamino-inden $C_{11}H_{11}ON = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3<^{CH_2}_{CH}>CH$. *B.* Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Trimethyl-[6-acetamino-hydrindyl-(1)]-ammoniumhydroxyd (INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* **123**, 1491). — F: 135°.

NH·R; CH, CH, CH (I.) — H_2N, CH_2, CH, CH (II.) — NH_2, HC, CH, H_2C, CH_2 (III.) — NH_2, H_2C, CH_2, HC, CH (IV.)

I. II. III. IV.

3. Amine $C_{10}H_{11}N$.

1. ***5(oder 8)-Amino-1.2-dihydro-naphthalin, 5.6(oder 7.8)-Dihydro-naphthylamin-(1)***, 5.6(oder 7.8)-Dihydro-α-naphthylamin $C_{10}H_{11}N$, Formel III oder IV. *B.* Beim Erhitzen von 5.8-Dihydro-naphthylamin-(1) mit Natriumäthylat-Lösung in Solventnaphtha auf 140° (ROWE, LEVIN, *Soc.* **117**, 1577). — Farbloses Öl, das beim Aufbewahren an der Luft rasch dunkel wird; erstarrt nicht bis —18°; Kp_{30}: 180—182° (R., L., *Soc.* **117**, 1578). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumdichromat in verd. Schwefelsäure unterhalb 10° Naphthochinon-(1.4) und geringe Mengen Phthalsäure (ROWE, DAVIES, *Soc.* **121**, 1001, 1005). Gibt bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthylamin-(1) (R., L., *Soc.* **117**, 1578). Beim Diazotieren mit Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure und nachfolgenden Erwärmen erhält man geringe Mengen 5.6(oder 7.8)-Dihydro-naphthol-(1) und Naphthalin (R., L., *Soc.* **119**, 2023, 2025). Diazotiertes 5.6(oder 7.8)-Dihydro-naphthylamin-(1) gibt beim Behandeln mit alkal. Natriumstannit-Lösung 1.2-Dihydro-naphthalin (R., L., *Soc.* **117**, 1578). Mit diazotierter Sulfanilsäure entsteht [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[5.6(oder 7.8)-dihydro-naphthylamin-(1)] (Syst. Nr. 2178) (R., L., *Soc.* **117**, 1578). — Hydrochlorid. Gelbe Nadeln (R., L., *Soc.* **117**, 1578).

5(oder 8)-[2.4-Dinitro-anilino]-1.2-dihydro-naphthalin $C_{16}H_{13}O_4N_3 = C_{10}H_9 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Beim Kochen von 5(oder 8)-Amino-1.2-dihydro-naphthalin mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol bei Gegenwart von Natriumacetat in Alkohol (ROWE, LEVIN, *Soc.* **117**, 1578). — Rötlichbraune Blättchen oder Nadeln (aus Eisessig oder Toluol). F: 136° (korr.).

5(oder 8)-Benzylidenamino-1.2-dihydro-naphthalin $C_{17}H_{15}N = C_{10}H_9 \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Aufbewahren von 5(oder 8)-Amino-1.2-dihydro-naphthalin mit Benzaldehyd (ROWE, LEVIN, *Soc.* **117**, 1578). — Prismen (aus Petroläther). F: 64° (korr.). — Wird durch warme Salzsäure hydrolysiert.

5(oder 8)-Acetamino-1.2-dihydro-naphthalin $C_{12}H_{13}ON = C_{10}H_9 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln. F: 153° (korr.) (ROWE, LEVIN, *Soc.* **117**, 1578).

2. ***5-Amino-1.4-dihydro-naphthalin, 5.8-Dihydro-naphthylamin-(1)***, 5.8-Dihydro-α-naphthylamin $C_{10}H_{11}N$, Formel V (E I 518). *B.* Beim Kochen von α-Naphthylamin mit Natrium und überschüssigem absolutem Alkohol in Solventnaphtha (Kp: 139°) (vgl. E I 518) (ROWE, LEVIN, *Soc.* **117**, 1576). — Tafeln oder Nadeln. F: 37,5° (korr.); Kp_{408}: 247° (R., L., *Soc.* **117**, 1577). — Färbt sich beim Aufbewahren an der Luft rosa (R., L., *Soc.* **117**, 1577). Lagert sich beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung in Solventnaphtha auf 140° in 5.6(oder 7.8)-Dihydro-naphthylamin-(1) um (R., L., *Soc.* **117**, 1577). Liefert beim Behandeln mit Permanganat in Sodalösung bei 5° Oxalsäure als einziges Oxydationsprodukt; bei der Oxydation mit Kaliumdichromat in verd. Schwefelsäure unterhalb 10° entstehen Naphthochinon-(1.4) und geringe Mengen Phthalsäure (R., DAVIES, *Soc.* **121**, 1001, 1004). Wird durch Natrium und Alkohol nicht weiter reduziert (R., L., *Soc.* **117**, 1574). Gibt beim Behandeln mit 1 Mol Brom in Chloroform bei 0° 2.4-Dibrom-naphthylamin-(1) und ein Gemisch, das beim Acetylieren 2.3.8-Tribrom-5-acetamino-tetralin, 8-Brom-5-acetamino-1.4-dihydro-naphthalin und 4-Brom-1-acetamino-naphthalin liefert (ROWE, DAVIES, *Soc.* **121**, 1007). Beim Diazotieren mit Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure und nachfolgenden Erhitzen erhält man geringe Mengen 5.8-Dihydro-naphthol-(1) und Naphthalin (R., L., *Soc.* **119**, 2023, 2026). Diazotiertes 5.8-Dihydro-naphthylamin-(1) liefert beim Behandeln mit alkal. Natriumstannit-Lösung 1.4-Dihydro-naphthalin (R., L., *Soc.* **117**, 1577). Mit diazotierter Sulfanilsäure entsteht [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4azo4⟩-[5.8-dihydro-naphthylamin-(1)] (Syst. Nr. 2178) (R., L., *Soc.* **117**, 1577). — Hydrochlorid. Nadeln. Färbt sich beim Aufbewahren an der Luft rosa (R., L., *Soc.* **117**, 1577).

5-[2.4-Dinitro-anilino]-1.4-dihydro-naphthalin $C_{16}H_{13}O_4N_3 = C_{10}H_9 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Beim Kochen von 5-Amino-1.4-dihydro-naphthalin mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol bei Gegenwart von Natriumacetat in Alkohol (ROWE, LEVIN, *Soc.* **117**, 1577). — Rötlichbraune Tafeln (aus Eisessig oder Toluol). F: 144° (korr.).

5-Benzylidenamino-1.4-dihydro-naphthalin $C_{17}H_{15}N = C_{10}H_9 \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Aufbewahren von 5-Amino-1.4-dihydro-naphthalin mit Benzaldehyd (ROWE, LEVIN, *Soc.* **117**, 1576). — Krystalle (aus Petroläther). F: 69° (korr.). — Wird durch warme Salzsäure hydrolysiert.

5-Acetamino-1.4-dihydro-naphthalin $C_{12}H_{13}ON = C_{10}H_9 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol oder Solventnaphtha). F: 163° (korr.) (ROWE, LEVIN, *Soc.* **117**, 1577), 164° (ROWE, DAVIES, *Soc.* **121**, 1006). Sublimierbar (R., L.). — Liefert beim Behandeln mit 1 Mol Brom in Chloroform bei 0° 2.3-Dibrom-5-acetamino-tetralin und 4-Brom-1-acetamino-naphthalin; mit 1,5 Mol Brom entstehen unter gleichen Bedingungen 2.3.8-Tribrom-5-acetamino-tetralin und geringe Mengen einer bromhaltigen, in Nadeln krystallisierenden Verbindung vom Schmelzpunkt 187° (R., D., *Soc.* **121**, 1005, 1006).

8-Brom-5-acetamino-1.4-dihydro-naphthalin $C_{12}H_{12}ONBr$, Formel VI. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von 1 Mol Brom auf 5-Amino-1.4-dihydro-naphthalin in Chloroform bei 0° und nachfolgenden Acetylierung (ROWE, DAVIES, *Soc.* **121**, 1007). Beim Kochen von 2.3.8-Tribrom-5-acetamino-tetralin mit Zinkstaub in Methyläthylketon (R., D., *Soc.* **121**, 1006). — Nadeln (aus Solventnaphtha). F: 214°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig, Pyridin, Aceton und Methyläthylketon. — Entwickelt beim Erhitzen mit Schwefelsäure Schwefeldioxyd. Liefert beim Kochen mit verd. Salpetersäure in Eisessig 4-Brom-2-nitro-1-acetamino-naphthalin.

V. VI. VII. VIII.

3. ***6-Amino-1.2(oder 1.4)-dihydro-naphthalin, 5.6(oder 5.8)-Dihydro-naphthylamin-(2)***, 5.6 (oder 5.8)-Dihydro-β-naphthylamin $C_{10}H_{11}N$, Formel VII oder VIII. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Reduktion von 7-Amino-naphthol-(2) mit Natrium und siedendem Isoamylalkohol (WINDAUS, *B.* **57**, 1731, 1734). — Krystallinisch.

F: 53°. Kp_{14}: 150—155°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Gibt beim Behandeln mit Brom in Alkohol + Äther bei 0° 2.3(oder 3.4)-Dibrom-6-amino-tetralin. — Pikrat $C_{10}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Rotgelbe Nadeln. F: 194° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

4. Amine $C_{11}H_{13}N$.

4-Dimethylamino-1-[Δ^1-cyclopentenyl]-benzol, N.N-Dimethyl-4-[Δ^1-cyclopentenyl]-anilin, 1-[4-Dimethylamino-phenyl]-cyclopenten-(1) $C_{13}H_{17}N = \begin{matrix} H_2C\cdot CH \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt beim Erhitzen von Cyclopentanon mit 3 Mol Dimethylanilin und 2 Mol konz. Salzsäure auf 150° (v. BRAUN, *A.* 472, 37). — Krystalle. F: 10°. Kp_{12}: 160°. — Liefert bei der Einw. von Natrium und Alkohol N.N-Dimethyl-4-cyclopentyl-anilin. — Hydrochlorid. F: 170°. — Pikrat. F: 129°.

Trimethyl-[4-(Δ^1-cyclopentenyl)-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{14}H_{21}ON = C_5H_7\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Jodid $C_{14}H_{20}N\cdot I$. Zersetzt sich bei 180° (v. BRAUN, *A.* 472, 37).

5. Amine $C_{12}H_{15}N$.

1. ***2-Amino-1.4-diisopropenyl-benzol, 2.5-Diisopropenyl-anilin*** $C_{12}H_{15}N$, Formel I (R = H).

I. [Benzolring mit $C(CH_3):CH_2$ oben, $\cdot NR_2$ rechts oben, $C(CH_3):CH_2$ unten]

2-Dimethylamino-1.4-diisopropenyl-benzol $C_{14}H_{19}N$, Formel I (R = CH_3). *B.* Durch Umsetzung von Dimethylamino-terephthalsäure-dimethylester mit Methylmagnesiumjodid in Äther + Benzol, Zersetzung mit Eis und Salzsäure und wiederholte Destillation des Reaktionsprodukts unter vermindertem Druck (BOGERT, NISSON, *Pr. nation. Acad. USA.* 10, 431; *C.* 1925 I, 62). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 62—63° (korr.). Kp_{25}: 190—192°. — Entfärbt Brom in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung sofort.

2-Diäthylamino-1.4-diisopropenyl-benzol $C_{16}H_{23}N$, Formel I (R = C_2H_5). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BOGERT, NISSON, *Pr. nation. Acad. USA.* 10, 432; *C.* 1925 I, 62). — Kp_{18}: 195—197°.

2. ***4-Amino-1-[Δ^1-cyclohexenyl]-benzol, 4-[Δ^1-Cyclohexenyl]-anilin, 1-[4-Amino-phenyl]-cyclohexen-(1)*** $C_{12}H_{15}N = H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2\cdot CH \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Neben Anilin bei der Destillation von 1.1-Bis-[4-amino-phenyl]-cyclohexan in Gegenwart geringer Mengen wäßr. Salzsäure, Bromwasserstoffsäure oder Schwefelsäure unter 14 mm Druck bis gegen 200° (v. BRAUN, *A.* 472, 27). In sehr geringer Menge neben 1.1-Bis-[4-amino-phenyl]-cyclohexan bei mehrtägigem Erhitzen von Cyclohexanon mit 2 Mol Anilin und 2 Mol konz. Salzsäure in etwas Alkohol auf dem Wasserbad (v. BRAUN, *A.* 472, 25). — Hellgelbes Öl. Kp_{14}: 175°. — Wird beim Erwärmen für sich oder in saurer Lösung nicht verändert. Bei der Reduktion mit überschüssigem Natrium und Alkohol entsteht 4-Cyclohexyl-anilin. Gibt beim Behandeln mit Bromwasserstoff in Eisessig ein nicht rein erhaltenes, öliges Additionsprodukt. Liefert bei mehrtägigem Erhitzen mit Anilin und wäßrig-alkoholischer Salzsäure auf 100°, schneller bei längerem Erhitzen mit trockenem Anilinhydrochlorid, 1.1-Bis-[4-amino-phenyl]-cyclohexan. — Hydrochlorid. Krystalle. F: 228°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Pikrat. Zersetzt sich bei ca. 170°. Schwer löslich in Alkohol.

4-Methylamino-1-[Δ^1-cyclohexenyl]-benzol, N-Methyl-4-[Δ^1-cyclohexenyl]-anilin, 1-[4-Methylamino-phenyl]-cyclohexen-(1) $C_{13}H_{17}N = C_6H_9\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (v. BRAUN, *A.* 472, 29). — Kp_{14}: 184°. — Hydrochlorid. F: 212°. — Pikrat. F: 114°. Leicht löslich in Alkohol.

4-Dimethylamino-1-[Δ^1-cyclohexenyl]-benzol, N.N-Dimethyl-4-[Δ^1-cyclohexenyl]-anilin, 1-[4-Dimethylamino-phenyl]-cyclohexen-(1) $C_{14}H_{19}N = C_6H_9\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (v. BRAUN, *A.* 472, 30). — Krystalle. F: 56°. Kp_{14}: ca. 190°. — Gibt beim Aufbewahren mit rauchender Bromwasserstoffsäure in der Kälte 4-Dimethylamino-1-[1-brom-cyclohexyl]-benzol. Liefert beim Erwärmen mit Anilinhydrochlorid auf dem Wasserbad 1-[4-Amino-phenyl]-1-[4-dimethylamino-phenyl]-cyclohexan; reagiert analog mit den Hydrochloriden des Dimethylanilins, Diäthylanilins und α-Naphthylamins. — Hydrochlorid. F: 195°. — Pikrat. F: 162°.

Trimethyl-[4-(Δ^1-cyclohexenyl)-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{15}H_{23}ON = C_6H_9\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Jodid $C_{15}H_{22}N\cdot I$. F: 190° (v. BRAUN, *A.* 472, 30).

4-Benzylidenamino-1-[Δ^1-cyclohexenyl]-benzol $C_{19}H_{19}N = C_6H_9\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Amino-1-[$\Delta^1$-cyclohexenyl]-benzol und Benzaldehyd (v. BRAUN, *A.* 472, 28). — F: 82°.

4-Acetamino-1-[Δ^1-cyclohexenyl]-benzol $C_{14}H_{17}ON = C_6H_9 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln. F: 152° (v. BRAUN, *A.* **472**, 28). Leicht löslich in Alkohol.

4-[Methyl-acetyl-amino]-1-[Δ^1-cyclohexenyl]-benzol $C_{15}H_{19}ON = C_6H_9 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. Krystalle. F: 85° (v. BRAUN, *A.* **472**, 30).

4-Benzamino-1-[Δ^1-cyclohexenyl]-benzol $C_{19}H_{19}ON = C_6H_9 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. F: 177° (v. BRAUN, *A.* **472**, 28). Schwer löslich in Alkohol.

N-Phenyl-N'-[4-(Δ^1-cyclohexenyl)-phenyl]-thioharnstoff $C_{19}H_{20}N_2S = C_6H_9 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. F: 144° (v. BRAUN, *A.* **472**, 28). Schwer löslich in Alkohol.

4-Methylnitrosamino-1-[Δ^1-cyclohexenyl]-benzol $C_{13}H_{16}ON_2 = C_6H_9 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot NO$. Gelbe Krystalle. F: 89° (v. BRAUN, *A.* **472**, 30).

3. ***1-Methyl-3-[4-amino-phenyl]-cyclopenten-(2 oder 3)*** $C_{12}H_{15}N$ = $CH_3 \cdot HC \cdot CH$ / $H_2C \cdot CH_2$ $>C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ oder $CH_3 \cdot HC \cdot CH_2$ / $H_2C \cdot CH$ $>C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

Optisch-aktives 1-Methyl-3-[4-dimethylamino-phenyl]-cyclopenten-(2 oder 3) $C_{14}H_{19}N = CH_3 \cdot C_5H_6 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Neben rechtsdrehendem 3-Methyl-1.1-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-cyclopentan bei mehrtägigem Erhitzen von rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclopentanon-(3) mit Dimethylanilin in salzsaurer Lösung auf 100° (v. BRAUN, *A.* **472**, 81). — Krystalle (aus Alkohol). F: 64°. Kp_{13}: ca. 170°. Zeigt schwaches Drehungsvermögen.

4. ***5-Amino-3.4.5.11-tetrahydro-acenaphthen***, 6-Amino-tetraphthen $C_{12}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Oxim des 5-Oxo-3.4.5.11-tetrahydro-acenaphthens durch Reduktion mit Natrium und Isoamylalkohol (v. BRAUN, REUTTER, *B.* **59**, 1925). — Kp_{14}: 170°. Erstarrt im Eis-Kochsalz-Gemisch. Zieht an der Luft rasch Kohlendioxyd an. — Hydrochlorid $C_{12}H_{15}N + HCl$. Krystalle. F: 230° (nach vorangehendem Dunkelwerden). — Pikrat. Färbt sich von 230° ab dunkel und schmilzt bei 246°.

[Formel: H_2C, CH_2, CH, CH_2, CH, CH_2, NH_2]

5-Acetamino-3.4.5.11-tetrahydro-acenaphthen $C_{14}H_{17}ON = C_{12}H_{13} \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. F: 168° (v. BRAUN, REUTTER, *B.* **59**, 1925).

5-[ω-Phenyl-thioureido]-3.4.5.11-tetrahydro-acenaphthen $C_{19}H_{20}N_2S = C_{12}H_{13} \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. F: 166° (v. BRAUN, REUTTER, *B.* **59**, 1925).

6. Amine $C_{13}H_{17}N$.

1. ***5-Amino-1-methyl-2.4-diisopropenyl-benzol, 5-Methyl-2.4-diisopropenyl-anilin*** $C_{13}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge neben wenig 3-Methyl-4-isopropenyl-anilin bei mehrstündigem Erhitzen von Aceton mit 2 Mol m-Toluidin in salzsaurer Lösung auf 150—160° (v. BRAUN, *A.* **472**, 44, 45). — Glasartige Masse. Kp_{13}: 225—230°. — Hydrochlorid. F: 218°. — Pikrat. F: 204°. Schwer löslich in Alkohol.

[Formel: CH_3, $C(CH_3):CH_2$, H_2N, $C(CH_3):CH_2$]

2. ***6-Amino-1-benzyl-cyclohexen-(1)*** $C_{13}H_{17}N = H_2C<{CH_2 \cdot CH(NH_2) \atop CH_2 —— CH}>C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

6-Methylamino-1-benzyl-cyclohexen-(1) $C_{14}H_{19}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_8 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 1.2-Dibrom-1-benzyl-cyclohexan mit 3,5 Mol Methylamin in Benzol im Rohr auf 115—120°; die Reindarstellung erfolgt aus der bei 142—148° (10 mm) siedenden Fraktion als Hydrobromid (SCHÖPF, BOETTCHER, *A.* **448**, 4, 17). — Bei der Hydrierung des Hydrobromids in Gegenwart von Platinoxyd in alkoholisch-essigsaurer Lösung bei 50° entsteht hauptsächlich trans-2-Methylamino-1-benzyl-cyclohexan. — $C_{14}H_{19}N + HBr$. Prismen (aus Wasser). F: 136—137°.

6-Dimethylamino-1-benzyl-cyclohexen-(1) $C_{15}H_{21}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_8 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1.2-Dibrom-1-benzyl-cyclohexan mit Dimethylamin in Benzol im Rohr auf 115—120° (SCHÖPF, BOETTCHER, *A.* **448**, 17). — Kp_{10}: 137—139°.

3. ***1-Methyl-2-[4-amino-phenyl]-cyclohexen-(1), 4-[2-Methyl-Δ^1-cyclohexenyl]-anilin*** $C_{13}H_{17}N = H_2C<{CH_2 \cdot C(CH_3) \atop CH_2 —— CH_2}>C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* In geringer Menge bei mehrtägigem Erhitzen von dl-1-Methyl-cyclohexanon-(2) mit Anilin und konz. Salzsäure in etwas Alkohol (v. BRAUN, *A.* **472**, 36). — Öl. Kp_{14}: 160°. — Chloroplatinat. F: 211—212°.

4. ***1-Methyl-3-[4-amino-phenyl]-cyclohexen-(2 oder 3)***, Methylcyclohexenyl-anilin $C_{13}H_{17}N = H_2C<\begin{smallmatrix}CH(CH_3)\cdot CH\\CH_2 \text{———} CH_2\end{smallmatrix}>C\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ oder $H_2C<\begin{smallmatrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\CH_2 \text{———} CH\end{smallmatrix}>C\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

a) ***Rechtsdrehendes Methylcyclohexenyl-anilin*** $C_{13}H_{17}N = CH_3\cdot C_6H_8\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Neben linksdrehendem 3-Methyl-1.1-bis-[4-amino-phenyl]-cyclohexan bei mehrtägigem Erhitzen von rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) mit 2 Mol Anilin und 2 Mol konz. Salzsäure in etwas Alkohol auf 100° (v. BRAUN, *A.* **472**, 34, 82). Ein in geringem Maße racemisiertes Präparat erhält man bei der Destillation von linksdrehendem 3-Methyl-1.1-bis-[4-amino-phenyl]-cyclohexan in Gegenwart geringer Mengen Säure (v. B., *A.* **472**, 83). — Kp_{14}: 187—190°. $[\alpha]_D^{20}$: +54,2° (Alkohol; p = 9), +57,0° (Chloroform; p = 14). Die optische Drehung wird in salzsaurer Lösung durch mehrtägiges Erwärmen auf 100° oder mehrstündiges Erhitzen auf 120° nicht verändert. — Beim Behandeln mit Natrium und Alkohol entsteht mitunter fast ganz racemisiertes 1-Methyl-3-[4-amino-phenyl]-cyclohexan.

Rechtsdrehendes Methylcyclohexenyl-methylanilin $C_{14}H_{19}N = CH_3\cdot C_6H_8\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Neben linksdrehendem 3-Methyl-1.1-bis-[4-methylamino-phenyl]-cyclohexan bei mehrtägigem Erhitzen von rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) mit 1 Mol Methylanilin und 1,3 Mol 20%iger Salzsäure auf 100° (v. BRAUN, *A.* **472**, 84). — Krystalle. F: 33°. Kp_{15}: 192° bis 195°. $[\alpha]_D^{15}$: +47,6° (Chloroform; p = 9). — Hydrochlorid. F: 180°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Rechtsdrehendes Methylcyclohexenyl-dimethylanilin $C_{15}H_{21}N = CH_3\cdot C_6H_8\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (v. BRAUN, *A.* **472**, 85). — F: 48°. $[\alpha]_D^{23}$: +46,7° (Chloroform; p = 7).

Acetylderivat des rechtsdrehenden Methylcyclohexenyl-anilins $C_{15}H_{19}ON = CH_3\cdot C_6H_8\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. F: 127° (v. BRAUN, *A.* **472**, 35, 83). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium in Methanol das Acetylderivat des linksdrehenden 1-Methyl-3-[4-amino-phenyl]-cyclohexans.

Benzoylderivat des rechtsdrehenden Methylcyclohexenyl-anilins $C_{20}H_{21}ON = CH_3\cdot C_6H_8\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. F: 178° (v. BRAUN, *A.* **472**, 35, 82).

Phenylthioharnstoff-Derivat des rechtsdrehenden Methylcyclohexenyl-anilins $C_{20}H_{22}N_2S = CH_3\cdot C_6H_8\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. F: 143° (v. BRAUN, *A.* **472**, 35, 82).

Nitrosoderivat des rechtsdrehenden Methylcyclohexenyl-methylanilins $C_{14}H_{18}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_8\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot NO$. *B.* Bei allmählichem Zufügen von Natriumnitrit-Lösung zu einer Lösung des Hydrochlorids des rechtsdrehenden Methylcyclohexenyl-methylanilins in Essigsäure (v. BRAUN, *A.* **472**, 88). — Gelbes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 50°. — Färbt sich am Licht schnell rot. Liefert bei der Einw. von Zinkstaub in Alkohol + Essigsäure N-Methyl-N-[4-(3-methyl-$\Delta^{1 \text{(oder } 6)}$-cyclohexenyl)-phenyl]-hydrazin (Syst. Nr. 2073).

b) ***Inaktives Methylcyclohexenyl-anilin*** $C_{13}H_{17}N = CH_3\cdot C_6H_8\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Neben inaktivem 3-Methyl-1.1-bis-[4-amino-phenyl]-cyclohexan bei mehrtägigem Erwärmen von inaktivem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) mit 2 Mol Anilin und 2 Mol konz. Salzsäure in etwas Alkohol auf 100° (v. BRAUN, *A.* **472**, 35). Neben Anilin beim Erhitzen von inaktivem 3-Methyl-1.1-bis-[4-amino-phenyl]-cyclohexan in Gegenwart geringer Mengen Säure (v. B.). — Gelbliches Öl. Kp_{14}: 187—190°.

Inaktives Methylcyclohexenyl-dimethylanilin $C_{15}H_{21}N = CH_3\cdot C_6H_8\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (v. BRAUN, *A.* **472**, 35). — Krystalle. F: 38°. Kp_{14}: 194—196°. — Pikrat. F: 162°.

Hydroxymethylat des inaktiven Methylcyclohexenyl-dimethylanilins $C_{16}H_{25}ON = CH_3\cdot C_6H_8\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Jodid. F: 159° (v. BRAUN, *A.* **472**, 36).

Acetylderivat des inaktiven Methylcyclohexenyl-anilins $C_{15}H_{19}ON = CH_3\cdot C_6H_8\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. F: 127° (v. BRAUN, *A.* **472**, 35).

Benzoylderivat des inaktiven Methylcyclohexenyl-anilins $C_{20}H_{21}ON = CH_3\cdot C_6H_8\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Krystalle. F: 178° (v. BRAUN, *A.* **472**, 35).

Phenylthioharnstoff-Derivat des inaktiven Methylcyclohexenyl-anilins $C_{20}H_{22}N_2S = CH_3\cdot C_6H_8\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. F: 143° (v. BRAUN, *A.* **472**, 35).

7. Amine $C_{14}H_{19}N$.

1. ***1-Amino-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthracen, Oktahydro-α-anthramin*** $C_{14}H_{19}N$, Formel I (H 1211 noch als 9-Amino-anthracen-oktahydrid beschrieben). *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Hydrierung von α-Anthramin in Gegenwart von Nickel

in Dekalin im Autoklaven bei 200° (v. BRAUN, BAYER, *A*. **472**, 114). — Öl von schwach basischem Geruch. Kp_{15}: 188—193°. — Pikrat (H 1211). Sintert um 220° und zersetzt sich bei 255°.

Acetylderivat $C_{16}H_{21}ON = C_{14}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 1211). Nadeln (aus Benzol). F: 185° (v. BRAUN, BAYER, *A*. **472**, 114). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol.

1-Ureido-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthracen, 1-Okthracenyl-harnstoff $C_{15}H_{20}ON_2 = C_{14}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B*. Beim Kochen von 1-Oxy-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthracen mit Harnstoff in 90%igem Alkohol in Gegenwart einiger Tropfen verd. Schwefelsäure (SCHROETER, *B*. **57**, 2022). — Nadeln (aus Alkohol). F: 255°.

I. II. III.

2. ***2-Amino-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthracen, Oktahydro-β-anthramin*** $C_{14}H_{19}N$, Formel II. *B*. Neben anderen Verbindungen beim Hydrieren von β-Anthramin in Gegenwart von Nickel in Dekalin im Autoklaven bei 180—200°, zuletzt bei 230° (v. BRAUN, BAYER, *A*. **472**, 118, 121). — F: 69—70°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Äther und Petroläther. Zieht an der Luft Kohlendioxyd an. Bildet mit Mineralsäuren schwerlösliche Salze. — Pharmakologische Wirkung: v. B., B., *A*. **472**, 98. — Pikrat $C_{14}H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Färbt sich von 230° ab dunkel und schmilzt bei 245°. Schwer löslich in Alkohol.

Acetylderivat $C_{16}H_{21}ON = C_{14}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 165° (v. BRAUN, BAYER, *A*. **472**, 120).

3. ***9-Amino-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthracen*** $C_{14}H_{19}N$, Formel III (X = H).

10-Brom-9-amino-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthracen $C_{14}H_{18}NBr$, Formel III (X = Br). *B*. Beim Behandeln von 10-Brom-9-nitro-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthracen in siedendem, mit Chlorwasserstoff gesättigtem Alkohol mit salzsaurer Titan(III)-chlorid-Lösung (SCHROETER, *B*. **60**, 2044). — Krystalle (aus Alkohol). F: 157—162°. — $C_{14}H_{18}NBr + HCl$. Nadeln. F: 138° bis 140°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Salzsäure.

4. ***1-Amino-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-phenanthren*** $C_{14}H_{19}N$, Formel IV.

1-Ureido-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-phenanthren, 1-Oktanthrenyl-harnstoff $C_{15}H_{20}ON_2 = C_{14}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B*. Beim Erwärmen von 1-Oxy-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-phenanthren mit Harnstoff in verd. Alkohol in Gegenwart von etwas verd. Schwefelsäure (SCHROETER, *B*. **57**, 2030). — Krystalle (aus Alkohol). F: 234°.

IV. V.

8. Amine $C_{16}H_{23}N$.

1-Methyl-4-isopropyl-3-[4-dimethylamino-phenyl]-cyclohexen-(3), 3-[4-Dimethylamino-phenyl]-p-menthen-(3) $C_{18}H_{27}N$, Formel V. *B*. In geringer Menge beim Erhitzen von l-Menthon mit Dimethylanilin und konz. Salzsäure auf 180° (v. BRAUN, *A*. **472**, 80). — Gelbes Öl. Kp_{12}: 195—205°. $[\alpha]_D^{15}$: +13° (Chloroform; p = 10). [FRÖLICH]

7. Monoamine $C_nH_{2n-11}N$.

1. Amine $C_{10}H_9N$.

1. ***1-Amino-naphthalin, Naphthylamin-(1), α-Naphthylamin*** $C_{10}H_9N$, s. nebenstehende Formel (H 1212; E I 519). *B*. und *Darst*. Bei der Hydrierung von 1-Nitro-naphthalin in alkoh. Lösung bei 80—100° unter 40 Atm. Druck in Gegenwart eines mit Siloxen dargestellten Kupferkatalysators (I. G. Farbenind., E. P. 301577; F. P. 641652; *C*. **1929** II, 93). Entsteht fast quantitativ bei der Hydrierung von 1-Nitro-naphthalin bei Gegenwart von Nickel in Benzol bei 215° unter ca. 35 Atm. Druck (BROWN, ETZEL, HENKE, *J. phys. Chem*. **32**, 634). Ausbeuten bei der

Hydrierung in Gegenwart von Nickelkatalysatoren unter verschiedenen Bedingungen: BROWN, E., H., *J. phys. Chem.* **32**, 635; PARRETT, LOWY, *Am. Soc.* **48**, 782; BROCHET, *Bl. Soc. ind. Mulh.* **88**, 706; *C.* **1928** II, 959. Ebenfalls gute Ausbeuten erhält man bei der Hydrierung von 1-Nitro-naphthalin unter 6—7 Atm. Druck in Gegenwart von Palladiumschwarz bei 70° in Glykol, Isopropylalkohol oder Wasser, in Gegenwart von Palladiumoxyd ohne Lösungsmittel bei 100° bis 110° oder in Alkohol bei 60—100° oder in Gegenwart von Platinoxyd in Alkohol bei 60—100° (P., L., *Am. Soc.* **48**, 781). Durch Erwärmen von 1-Nitro-naphthalin in Methanol mit Eisenspänen und Salzsäure (WEST, *Soc.* **127**, 495). Durchführung der Reduktion von 1-Nitro-naphthalin mit Eisen und Säure (H 1212) in Gegenwart von Aluminiumchlorid unter gleichzeitiger Gewinnung von Eisenoxydfarben: I. G. Farbenind., D.R.P. 515758; *C.* **1931** I, 1827; *Frdl.* **16**, 2994. Bei der Reduktion von 1-Nitro-naphthalin mit Schwefelwasserstoff in wäßr. Pyridin bei 100°, am besten in Gegenwart von Ammoniak (BRADY, DAY, REYNOLDS, *Soc.* **1929**, 2266) oder mit Natriumhydrosulfid in Wasser + Benzol unter Verwendung von Kieselgur als Emulgierungsmittel (HAWORTH, LAPWORTH, *Soc.* **119**, 774). Entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) mit Natronlauge unter Druck (FIERZ, *Helv.* **3**, 324); über Bildung aus anderen Naphthylamin-(1)-sulfonsäuren vgl. FIERZ; vgl. a. IPATJEW, PETROW, *B.* **59**, 1738.

Physikalische Eigenschaften.

Dimensionen der Elementarzelle: a = 8,62, b = 14,08, c = 7,04 Å; n = 4 (BRAGG, *Pr. phys. Soc. London* **34** [1922], 48; *C.* **1924** II, 1155). Über Beobachtungen beim Krystallwachstum vgl. SCHUBNIKOW, LÄMMLEIN, *Z. Kr.* **65**, 299. Spontane Krystallisation der unterkühlten Schmelze: HINSHELWOOD, HARTLEY, *Phil. Mag.* [6] **43**, 82; *C.* **1922** I, 995. Härte der Krystalle: REIS, ZIMMERMANN, *Ph. Ch.* **102**, 333. F: 49,2—49,3° (korr.) (LEE, JONES, *J. ind. eng. Chem.* **14** [1922], 961), 50,2° (GERMUTH, *Am. Soc.* **51**, 1556). E: 48,5° (korr.) (L., J.). Über zwei instabile Formen vom Schmelzpunkt 32° und 20° vgl. KOFLER, BRANDSTÄTTER, *Ph. Ch.* [A] **192** [1943], 236. Kp_{774}: 299,4—299,7° (MCVICKER, MARSH, STEWART, *Soc.* **1926**, 18); Kp_{12}: ca. 160° (H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 172). $D^{24,8}$: 1,2230 (G.; vgl. a. SKRAUP, EISEMANN, *A.* **449**, 9); $D_4^{51,2}$: 1,0997; $D_4^{54,1}$: 1,0965 (KROLLPFEIFFER, *A.* **430**, 208); Dichte zwischen 54,3° (1,100) und 96,0° (1,068): BHATNAGAR, SINGH, *J. indian chem. Soc.* **6**, 264; *C.* **1929** II, 1274. Oberflächenspannung zwischen 54,3° (47,25 dyn/cm) und 96,0° (42,52 dyn/cm): BH., S. Parachor: BH., S. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1263,0 kcal/Mol [aus den Messungen von LEMOULT (*C. r.* **138**, 1039; *A. ch.* [8] **10**, 412) neu berechnet] (SWIETOSLAWSKI, POPOW, *J. Chim. phys.* **22**, 397). $n_\alpha^{51,2}$: 1,6594; $n_D^{51,2}$: 1,6703; $n_\beta^{51,2}$: 1,7018; $n_\alpha^{54,1}$: 1,6585; $n_D^{54,1}$: 1,6693; $n_\beta^{54,1}$: 1,7009 (KR.). Ultrarot-Absorptionsspektrum der Schmelze: BELL, *Am. Soc.* **47**, 3041; BONINO, *Atti Soc. ligust. Sci. Lett.* **5** [1926], 288; *C.* **1929** II, 1507; ELLIS, *Am. Soc.* **50**, 692; von Lösungen in Schwefelkohlenstoff und in Tetrachlorkohlenstoff: STANG, *Phys. Rev.* **9** [1917], 542; vgl. BELL, *Am. Soc.* **47**, 3040. Ultraviolett-Absorptionsspektrum des Dampfes und von Lösungen in Wasser und in Hexan: DE LASZLO, *Pr. roy. Soc.* [A] **111**, 371; *C.* **1926** II, 536. Luminescenz von festem α-Naphthylamin bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* **42**, 2004; mit Kathodenstrahlen: MARSH, *Soc.* **1927**, 126 [1]). Luminescenzspektrum des Dampfes bei Anregung durch ultraviolettes Licht: NUNAN, M., *Soc.* **125**, 2125; durch Spitzenentladungen: KRAEMER, *Z. wiss. Phot.* **24**, 222; *C.* **1926** II, 1506; durch Teslaschwingungen: MCV., MA., ST., *Soc.* **1926**, 18.

Ebullioskopisches Verhalten in Tetrachloräthylen: WALDEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **29** [1927], Nr. 23, S. 17; *C.* **1928** I, 166. Flüchtigkeit mit Wasserdampf: VIRTANEN, PULKKI, *Am. Soc.* **50**, 3145; *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **29** [1927], Nr. 25, S. 18; *C.* **1928** I, 167. Thermische Analyse von binären Systemen, die einfache Eutektika aufweisen, s. in der Tabelle; Systeme, in denen additionelle Verbindungen auftreten, s. bei diesen, S. 678 ff. Thermische Analyse des binären Systems mit β-Naphthylamin zwischen 0 und 10 Gew.-% α-Naphthylamin: LEE, JONES, *J. ind. eng. Chem.* **14** [1922], 963; des binären Systems mit Chinon und des ternären Systems mit Chinon und Nitrobenzol: KREMANN, Mitarb., *M.* **43**, 301. Lösungswärme in Aceton: GEHLHOFF, *Ph. Ch.* **98**, 254. Dichten und Brechungsindices von binären Systemen mit Nitrobenzol, Tetralin, Acetophenon, Anilin, o-Toluidin und Chinolin zwischen 19,6° und 21,1°: KROLLPFEIFFER, *A.* **430**, 208, 212. Erstarrte Schmelzen von Borsäure und wenig α-Naphthylamin zeigen nach Ultraviolett-Bestrahlung grünes Nachleuchten (TIEDE, RAGOSS, *B.* **56**, 659). Elektrische Leitfähigkeit von Gemischen mit aliphatischen und aromatischen Carbonsäuren in Alkohol bei 25°: HÖLZL, *M.* **47**, 135, 570, 582, 592, 760. Potentiometrische Titration mit Salzsäure, Schwefelsäure und Überchlorsäure in Eisessig: HALL, WERNER, *Am. Soc.* **50**, 2370.

[1]) Die von O. FISCHER (*Z. wiss. Phot.* **6**, 317; C. **1908** II, 1406; H 1213) im Kathoden-Luminescenzspektrum des α-Naphtylamins gefundenen drei breiten Banden zwischen 410 und 470 mμ sind nach MARSH (*Soc.* **1927**, 130) auf beigemengtes Anthracen zurückzuführen.

Thermische Analyse binärer Systeme.

Komponente	Schmelzpunkt des Eutektikums 0	Gew.-% α-Naphthylamin	Komponente	Schmelzpunkt des Eutektikums 0	Gew.-% α-Naphthylamin
2.6-Dinitro-toluol [1] . . .	7,5	62	2.6-Dioxy-naphthalin [6] .	46	98
3.4-Dinitro-toluol [1] . . .	—10	54	2.7-Dioxy-naphthalin [6] .	35	91
4-Jod-diphenyl [2]	ca. 38	ca. 27	Essigsäure [7]	—31	48
Diphenylmethan [3] . . .	9,5	37	Benzoesäure [8]	33	79
Triphenylmethan [4] . . .	37	67	Zimtsäure [8]	34	82
Benzhydrol [5]	16	62,5	Bernsteinsäure [8]	44	97
1.5-Dioxy-naphthalin [6] .	44	95	3-Amino-phenol [9] . . .	36	84

[1]) Kremann, Hönigsberg, Mauermann, *M.* **44**, 69, 71, 73. — [2]) Pfeiffer, Schmitz, Inoue, *J. pr.* [2] **121**, 81. — [3]) Kr., Fritsch, *M.* **41**, 633. — [4]) Kr., Odelga, Zawodsky, *M.* **42**, 122. — [5]) Kr., Dražil, *M.* **45**, 348. — [6]) Kr., Hemmelmayr, Riemer, *M.* **43**, 170, 191. — [7]) Kr., Weber, Zechner, *M.* **46**, 200, 215. — [8]) Kr., W., Z., *M.* **46**, 194, 203, 209, 212. — [9]) Kr., Hohl, *M.* **41**, 617, 620.

α-Naphthylamin verzögert die Autoxydation von trocknenden Ölen (Taradoire, *C. r.* **183**, 508) sowie von Transformatorenölen (Butkow, *Neft. Chozjajstvo* **10**, 388; *C.* **1926** II, 305). Erhöht die Entzündungstemperatur von Benzin und die Klopffestigkeit von Treibstoffen (Egerton, Gates, *J. Inst. Petr. Technol.* **13**, 276, 280; *C.* **1928** II, 211). Geschwindigkeit der Zersetzung von Aceton-α.α′-dicarbonsäure in α-Naphthylamin-Isopropylalkohol-Gemischen bei 50°: Wiig, *J. phys. Chem.* **32**, 967.

Chemisches Verhalten.

Überführung von α-Naphthylamin in asymm.-diang. Naphthazin (Syst. Nr. 3493) (vgl. H 1213) durch Erhitzen mit Kupferoxyd auf 220—225°: Steopoe, *Bulet. Soc. Stiinte Bucuresti* **27**, 29, 36; *C.* **1926** I, 3524; mit Gußeisenfeilspänen oder Chromeisenstein auf 300—400°: Karjakin, Lenhold, *Ž. chim. Promyšl.* **4**, 996; *C.* **1928** II, 153. Beschleunigung der Oxydation von α-Naphthylamin mit Wasserstoffperoxyd in wäßr. Lösung zu einem blauen Farbstoff (vgl. H 1213) durch verschiedene Salze, z. B. Lithiumchlorid und Calciumbromid: Baudisch, *Bio. Z.* **106**, 135. Beim Erhitzen mit verd. Salzsäure und Eisessig mit oder ohne Vanadinpentoxyd an der Luft auf 160° erhält man ein Rosindulin $C_{50}H_{34}N_5Cl$ (S. 681) (Hofmann, Hartmann, Kroll, *B.* **57**, 952). Oxydation durch Hydroxylamin-hydrochlorid und durch Hydrazinhydrat s. u. Beim Zutropfenlassen von Wasser zu einer siedenden Mischung aus α-Naphthylamin und Natrium in Solventnaphtha erhält man ar. Tetrahydro-α-naphthylamin (vgl. E I 519) (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 370974; *C.* **1923** IV, 539; *Frdl.* **14**, 456). Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol in siedendem Solventnaphtha erhält man zunächst 5.8-Dihydro-naphthylamin-(1) (S. 671), das bei weiterem Erhitzen der Lösung auf 140° in 5.6 (oder 7.8)-Dihydro-naphthylamin-(1) (S. 670) übergeht (Rowe, Levin, *Soc.* **117**, 1577). Bei der Einw. von Chlor auf α-Naphthylamin-hydrochlorid in Chlorbenzol, erst in der Kälte, zuletzt bei 100°, erhält man 2.2.3.4.4-Pentachlor-1-chlorimino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (E II 7, 293) (Durand, Huguenin & Co., D.R.P. 400254; *C.* **1925** I, 300; *Frdl.* **14**, 381).

Beim Erhitzen von überschüssigem α-Naphthylamin mit Hydroxylaminhydrochlorid in Essigsäure auf 160° im Kohlendioxyd-Strom entsteht vorwiegend ein Rosindulin $C_{50}H_{34}N_5Cl$ (S. 681) neben anderen, nicht näher untersuchten Indulinfarbstoffen; ein ähnliches Produkt erhält man beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat und verd. Salzsäure im Kohlendioxyd-Strom auf 200° (Hofmann, Hartmann, Kroll, *B.* **57**, 952). Zur Geschwindigkeit der Diazotierung in verd. Schwefelsäure bei 0° vgl. Wendelstein, Ж. **59**, 148; *C.* **1927** II, 1147. Zur Wärmetönung bei der Diazotierung (E I 519) vgl. noch Swietoslawski, *Roczniki Chem.* **5**, 229; *C.* **1926** II, 2882. Das Nitrat gibt bei der Einw. von 2 Mol Titan(III)-chlorid und 3 Mol Salzsäure in verdünnter wäßriger Lösung bei Raumtemperatur quantitativ α-Naphthalindiazoniumchlorid (Knecht, *Soc.* **125**, 1538). Beim Behandeln mit Stickoxyden in salzsaurer Lösung und nachfolgenden Erwärmen auf 50° erhält man 2-Nitro-naphthol-(1) (Varma, Krishnamurthy, *J. indian chem. Soc.* **3**, 326; *C.* **1927** I, 1433). Liefert in konz. Schwefelsäure bei der Einw. von Chlorsulfonsäure bei 90—100° Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4) und Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (Corbellini, *Giorn. Chim. ind. appl.* **9**, 356; *C.* **1928** I, 1036). Kochen von α-Naphthylamin mit Quecksilber(II)-acetat in Essigsäure (E I 520) liefert nach Kryński (*Roczniki Chem.* **8**, 71; *C.* **1928** II, 2144) eine als N-Mercuri-α-naphthylamin $C_{10}H_7 \cdot NHg$ aufgefaßte Verbindung (Nadeln. F: 203° [Zers.]).

α-Naphthylamin gibt mit Azodicarbonsäure-diäthylester in warmem Alkohol 4-[α.β-Dicarbäthoxy-hydrazino]-naphthylamin-(1) (DIELS, *B.* **54**, 218; *A.* **429**, 19). Behandlung von α-Naphthylamin mit Natriumrhodanid und Brom in 96%iger Essigsäure führt unabhängig von den Mengenverhältnissen zu 2.4(?)-Dirhodan-naphthylamin-(1) (KAUFMANN, OEHRING, *B.* **59**, 190; I. G. Farbenind., K., D.R.P. 484360; *Frdl.* **16**, 436); mit Rhodan in Äther erhält man 4-Rhodan-naphthylamin-(1) (K., OE.). Bei längerem Erwärmen äquimolekularer Mengen α-Naphthylamin und Acetessigester auf dem Wasserbad entsteht Acetessigsäure-α-naphthylamid; in Gegenwart geringer Mengen Diäthylamin wird β-[α-Naphthylamino]-crotonsäure-äthylester erhalten (GIBSON, Mitarb., *Soc.* **1926**, 2248, 2251; vgl. a. KNORR, *B.* **17** [1884], 545; CONRAD, LIMPACH, *B.* **21** [1888], 531). Bei 24-stg. Erhitzen von 2 Mol α-Naphthylamin mit 1 Mol Acetessigester, erst auf dem Wasserbad, danach auf 150—170°, erhält man niedrigerschmelzendes β-[α-Naphthylamino]-crotonsäure-α-naphthylamid und N.N'-Di-α-naphthyl-harnstoff; erhitzt man das Reaktionsgemisch direkt auf 150—170°, so entsteht N.N'-Di-α-naphthyl-harnstoff in überwiegender Menge (G., Mitarb., *Soc.* **1926**, 2252, 2254). Über die Bildung von Azofarbstoffen bei der Einw. von α-Naphthylamin auf diazotierte Seide vgl. MOREL, SISLEY, *Bl.* [4] **41**, 1219, 1221.

Biochemisches Verhalten; Verwendung; Analytisches.

Oxydation durch Sauerstoff in Gegenwart von Spinatbrei: CIAMICIAN, GALIZZI, *G.* **52** I, 6; durch Pilzfermente: LUTZ, *C. r.* **188**, 96; durch Pilzfermente in Gegenwart von Jod, Natriumjodid oder Hydrochinon: L., *C. r.* **188**, 918. Über das pharmakologische Verhalten von α-Naphthylamin vgl. E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 841. Schädigende Wirkung auf Bohnenpflanzen: CIAMICIAN, RAVENNA, *C. r.* **171**, 839; *G.* **51** I, 204. Insektizide Wirkung: TATTERSFIELD, GIMINGHAM, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 370 T; *C.* **1927** II, 1884. Anthelminthische Wirkung: RICO, *C. r. Soc. Biol.* **97**, 882; *C.* **1928** II, 689.

α-Naphthylamin dient als Flotationsmittel bei der Aufbereitung von Erzen (H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 171). Über Amidierung von Baumwolle durch α-Naphthylamin vgl. KARRER, WEHRLI, *Helv.* **9**, 595. Überführung in einen schwefelhaltigen Baumwollfarbstoff: CASSELLA & Co., D.R.P. 399909; *Frdl.* **14**, 1048. — Herstellung von Harzen durch Erhitzen von α-Naphthylamin mit Schwefel: Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 401168; *C.* **1925** I, 308; *Frdl.* **14**, 649; durch Kondensation mit Formaldehyd, Acetaldehyd oder Crotonaldehyd auch in Gegenwart von β-Naphthylamin oder anderen aromatischen Aminen: Höchster Farbw., D.R.P. 300685, 303953, 305026, 372855; *Frdl.* **13**, 660, 661; **14**, 641; vgl. a. I. G. Farbenind., D.R.P. 444109; *Frdl.* **15**, 1178; durch Erhitzen mit Benzaldehyd in Solventnaphtha bei Gegenwart von 25%iger Salzsäure: RAUCH, D.R.P. 401726; *C.* **1925** I, 308; *Frdl.* **14**, 642.

Reinheitsprüfung: E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 389. Mikrochemischer Nachweis: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 133. — Farbreaktion mit Wasserstoffperoxyd s. S. 677; über analytisch verwertbare Färbungen mit Oxydationsmitteln vgl. BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 136. Farbreaktionen mit Kohlenhydraten in Gegenwart von Schwefelsäure: EKKERT, *Mag. gyógysz. Társ. Ért.* **4**, 234; *P. C. H.* **69**, 597; *C.* **1928** II, 1467. Eine Mischung aus α-Naphthylamin und Sulfanilsäure (Griess' Reagens) in Wasser gibt mit salpetriger Säure eine rote Färbung; Anwendung dieser Reaktion zum Nachweis von Nitriten: GRIESS, *B.* **12** [1879], 427; BERNOULLI, *Helv.* **9**, 836; von Nitriten und Nitraten: HAHN, JAEGER, *B.* **58**, 2336; vgl. VORLÄNDER, GOHDES, *B.* **64** [1931], 1778; BERL-LUNGE, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., 2. Bd., 1. Tl. [Berlin 1932], S. 626, 642; von Nitraten und von Hydroxylamin: BLOM, *B.* **59**, 122. Über weitere Anwendungen von α-Naphthylamin in der Analyse vgl. noch F. J. WELCHER, Organic analytical reagents, Bd. II [New York 1947], S. 403—414. — Zur Bestimmung von α-Naphthylamin titriert man es in Salzsäure mit Natriumnitrit (vgl. H 1219) unter Verwendung von Kaliumjodid-Stärke als Indikator (PARRETT, LOWY, *Am. Soc.* **48**, 779).

Salze und additionelle Verbindungen des α-Naphthylamins.

$C_{10}H_9N + 4\,HF$. Krystalle (aus wäßr. Fluorwasserstoffsäure) (BERLINER, HANN, *J. phys. Chem.* **32**, 1145). — $C_{10}H_9N + HCl$ (H 1220). Sublimiert beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (CURTIUS, HAAS, *J. pr.* [2] **102**, 103; vgl. jedoch FRANZEN, STÄUBLE, *J. pr.* [2] **103**, 388). Luminescenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* **42**, 2004. Schwer löslich in kaltem Wasser (C., H.). — $C_{10}H_9N + SO_2$. *B.* Aus den wasserfreien Komponenten bei 0° (KORCZYŃSKI, GLEBOCKA, *G.* **50** I, 380). Orangegelb. — Thiosulfat. Krystalle. Ist etwas beständiger als Anilinthiosulfat (Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D.R.P. 400193; *C.* **1925** I, 296; *Frdl.* **14**, 402).

$2\,C_{10}H_9N + 2\,HF + BeF_2 + 2\,H_2O$. Blättchen (aus Wasser) (BODFORSS, *Ph. Ch.* **130**, 84). — $4\,C_{10}H_9N + ZnCl_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 253°. Bildet Eutektika mit Zinkchlorid (ca. 220°; ca. 62 Gew.-% α-Naphthylamin) und α-Naphthylamin (ca. 47°; ca. 99,9 Gew.-% α-Naphthyl-

amin) (MENSCHUTKIN, BUTKOW, *Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.* **3**, 412; *C.* **1927** I, 2650). — 4 $C_{10}H_9N$ + $ZnBr_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 241°. Bildet Eutektika mit Zinkbromid (ca. 230°; ca. 66 Gew.-% α-Naphthylamin) und α-Naphthylamin (ca. 47°; ca. 99,5 Gew.-% α-Naphthylamin) (M., B., *Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.* **3**, 409; *C.* **1927** I, 2650). — 4 $C_{10}H_9N + H_4[Fe(CN)_6] + H_2O$. Tafeln (aus Wasser), die beim Aufbewahren violett werden. Löslich in Wasser (CUMMING, *Soc.* **121**, 1295). — 4 $C_{10}H_9N + H_4[Fe(CN)_6]$ + 0,5 C_2H_6O. Krystalle (aus Alkohol) (C., *Soc.* **123**, 2461). — Chloroplatinat 2 $C_{10}H_9N + H_2PtCl_6$ (H 1221). Dunkelgelbe Krystalle (BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 135). — Jodoplatinat. Schwarze Krystalle (BEHR.-KL.).

Verbindung mit 1.3-Dinitro-benzol $C_{10}H_9N + C_6H_4O_4N_2$ (E I 520). F: 65,1—65,7° (korr.) (BUEHLER, HEAP, *Am. Soc.* **48**, 3169). — Verbindung mit 1.4-Dinitro-benzol $C_{10}H_9N + C_6H_4O_4N_2$ (durch thermische Analyse nachgewiesen). Bildet ein Eutektikum mit α-Naphthylamin (40°; 87,5 Gew.-% α-Naphthylamin) (RHEINBOLDT, *J. pr.* [2] **111**, 268; vgl. KREMANN, GRASSER, *M.* **37** [1916], 738, 741). — Verbindung mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol $C_{10}H_9N + C_6H_3O_4N_2Cl$ (E I 520). F: 70° (I. G. Farbenind., D.R.P. 459548; *C.* **1928** II, 1617; *Frdl.* **16**, 333), 71,5° (GIUA, MARCELLINO, CURTI, *G.* **50** II, 309). Bildet Eutektika mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (38°; 12 Gew.-% α-Naphthylamin) und α-Naphthylamin (34°; 77 Gew.-% α-Naphthylamin) (G., M., C.). Geschwindigkeit der Reaktion mit Alkohol: LINDEMANN, PABST, *A.* **462**, 44. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{10}H_9N + C_6H_3O_6N_3$ (H 1219). D: 1,59 (SKRAUP, EISEMANN, *A.* **449**, 9). — Verbindung mit 2.4-Dinitro-toluol $C_{10}H_9N + C_7H_6O_4N_2$ (E I 520). Orangerote Krystalle (aus Alkohol). F: 62,9—63,7° (korr.) (B., H.). — Verbindung mit 3.5-Dinitro-toluol $C_{10}H_9N + C_7H_6O_4N_2$ (durch thermische Analyse nachgewiesen). F: ca. 107° (KREMANN, HÖNIGSBERG, MAUERMANN, *M.* **44**, 76, 80). Bildet Eutektika mit 3.5-Dinitro-toluol (75°; 12 Gew.-% α-Naphthylamin) und mit α-Naphthylamin (40°; 87 Gew.-% α-Naphthylamin). — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-toluol $C_{10}H_9N + C_7H_5O_6N_3$ (H 1219). D: 1,51 (SK., EI., *A.* **449**, 10). — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-m-xylol $C_{10}H_9N + C_8H_7O_6N_3$. Rotbraune Nadeln (DIMROTH, BAMBERGER, *A.* **438**, 107). D: 1,45 (SK., EI., *A.* **449**, 12).

Salz der Äthylschwefelsäure $C_{10}H_9N + C_2H_6O_4S$. Krystalle. F: 157,8—158° (POPELIER, *Bl. Soc. chim. Belg.* **35**, 271; *C.* **1927** I, 268). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, sehr schwer in Wasser. — Salz des 2.4-Dinitro-phenols $C_{10}H_9N + C_6H_4O_5N_2$ (E I 521). Rote Krystalle (aus Alkohol). F: 107,3—107,7° (korr.) (BUEHLER, HEAP, *Am. Soc.* **48**, 3170). — Salz des 2.6-Dinitro-phenols $C_{10}H_9N + C_6H_4O_5N_2$. Gelb. F: 97° (HERTEL, *A.* **451**, 189). — Pikrat $C_{10}H_9N + C_6H_3O_7N_3$ (H 1220). Färbt sich bei 170° schwarz und schmilzt bei 181—182° (Zers.) (VAN ALPHEN, *R.* **67** [1948], 625; vgl. a. HERTEL, *A.* **451**, 189, 193). D: 1,45 (SK., EI., *A.* **449**, 13). — Verbindung mit o-Kresol $C_{10}H_9N + C_7H_8O$ (durch thermische Analyse nachgewiesen). E: 33,3° (PUSCHIN, BASARA, *M.* 48, 51). Bildet Eutektika mit o-Kresol (15,3°; 18 Mol-% α-Naphthylamin) und mit α-Naphthylamin (27,5°; 70 Mol-% α-Naphthylamin). — Verbindung mit m-Kresol $C_{10}H_9N + C_7H_8O$ (durch thermische Analyse nachgewiesen). F: 17° (P., B., *M.* 48, 54). Bildet Eutektika mit m-Kresol (ca. —16°; ca. 14 Mol-% α-Naphthylamin) und mit α-Naphthylamin (14,5°; 58 Mol.-% α-Naphthylamin). — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-m-kresol $C_{10}H_9N + C_7H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 165—170° (Zers.) (DATTA, MISRA, BARDHAN, *Am. Soc.* **45**, 2432). Explodiert bei 470°. — Verbindung mit p-Kresol $C_{10}H_9N + C_7H_8O$ (durch thermische Analyse nachgewiesen). F: 28,8° (P., B., *M.* 48, 56). Bildet Eutektika mit p-Kresol (14°; 24 Mol-% α-Naphthylamin) und mit α-Naphthylamin (25,1°; 67 Mol-% α-Naphthylamin). — Verbindung mit 1.4-Dioxy-naphthalin $C_{10}H_9N + C_{10}H_8O_2$ (durch thermische Analyse nachgewiesen). F: 143° (KREMANN, HEMMELMAYR, RIEMER, *M.* **43**, 170, 192). Bildet Eutektika mit 1.4-Dioxy-naphthalin (129°; 39 Gew.-% α-Naphthylamin) und mit α-Naphthylamin (44°; 94 Gew.-% α-Naphthylamin). — Verbindung mit 1.6-Dioxy-naphthalin 3 $C_{10}H_9N$ + 2 $C_{10}H_8O_2$ (durch thermische Analyse nachgewiesen). F: 84,5° (KR., H., R.). Bildet Eutektika mit 1.6-Dioxy-naphthalin (76°; 53 Gew.-% α-Naphthylamin) und mit α-Naphthylamin (43°; 92,5 Gew.-% α-Naphthylamin). — Verbindung mit 1.8-Dioxy-naphthalin $C_{10}H_9N + C_{10}H_8O_2$ (durch thermische Analyse nachgewiesen). F: 76,5° (KR., H., R.). Bildet Eutektika mit 1.8-Dioxy-naphthalin (74°; 45 Gew.-% α-Naphthylamin) und mit α-Naphthylamin (41°; 84 Gew.-% α-Naphthylamin). — Verbindung mit 2.3-Dioxy-naphthalin 3 $C_{10}H_9N$ + 2 $C_{10}H_8O_2$ (durch thermische Analyse nachgewiesen). F: 103° (KR., H., R.). Bildet Eutektika mit 2.3-Dioxy-naphthalin (97°; 54,5 Gew.-% α-Naphthylamin) und mit α-Naphthylamin (35°; 87 Gew.-% α-Naphthylamin).

Salz der Dichloressigsäure $C_{10}H_9N + C_2H_2O_2Cl_2$ (H 1220). Grauviolette Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 136° (korr.) (DOUGHTY, *Am. Soc.* **47**, 1098). Elektrische Leitfähigkeit in absol. Methanol und in absolutem und verdünntem Alkohol bei 25°: GOLDSCHMIDT, MATHIESEN, *Ph. Ch.* **119**, 446, 459, 468. — Salz der Trichloressigsäure $C_{10}H_9N + C_2HO_2Cl_3$ (H 1220). Hellviolette Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 173° (Zers.) (WHEELER, SMITH, *Am. Soc.* **45**, 1997; vgl. a. D., *Am. Soc.* **47**, 1098). Löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther und Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser (WH., SM.). — Salz der α-Jod-propionsäure. Schwer löslich

in Wasser, leicht in Aceton, sehr leicht in warmem Benzol (HANNERZ, *B.* **59**, 1368). — Salz der 3.5-Dinitro-benzoesäure. Elektrische Leitfähigkeit in Methanol bei 25°: G., M., *Ph. Ch.* **119**, 459.

Die im folgenden beschriebenen Verbindungen bilden meist orangefarbene bis rote Krystalle (aus Petroläther) (REICHSTEIN, *Helv.* **9**, 802). — Verbindung mit 3.5-Dinitro-benzoesäure-methylester. F: 121—122°. — Verbindung mit 3.5-Dinitro-benzoesäure-äthylester. F: 120—121°. — Verbindung mit 3.5-Dinitro-benzoesäure-propylester. F: 103° bis 104°. — Verbindung mit 3.5-Dinitro-benzoesäure-isopropylester. F: 143—144°. — Verbindung mit 3.5-Dinitro-benzoesäure-butylester. F: 92,5—93°. — Verbindung mit 3.5-Dinitro-benzoesäure-isobutylester. F: 105,5—106,5°. — Verbindung mit 3.5-Dinitro-benzoesäure-tert.-butylester. F: 143—144°. — Verbindung mit sek.-Butylcarbinol-[3.5-dinitro-benzoat]. F: 100—101°. — Verbindung mit 3.5-Dinitro-benzoesäure-tert.-amylester. F: 123—124,5°. — Verbindung mit 3.5-Dinitro-benzoesäure-isoamylester $C_{10}H_9N + C_{12}H_{14}O_6N_2$. F: 104—105°. — Verbindung mit 3.5-Dinitro-benzoesäure-hexylester. F: 103—104°. — Verbindung mit 3.5-Dinitro-benzoesäure-heptylester. F: 57—58,5°. — Verbindung mit 3.5-Dinitro-benzoesäure-octylester. F: 48—49,5°. — Verbindung mit 3.5-Dinitro-benzoesäure-[octyl-(2)-ester]. F: 66—67°. — Verbindung mit 3.5-Dinitro-benzoesäure-decylester. F: 48—51°. — Verbindung mit 3.5-Dinitro-benzoesäure-allylester. F: 120° bis 121°. — Verbindung mit 3.5-Dinitro-benzoesäure-cyclohexylester. F: 125—126°. — Verbindung mit 3.5-Dinitro-benzoesäure-geranylester. F: 68—70°. — Verbindung mit dem 3.5-Dinitro-benzoat eines α-Terpineols. F: 92—94°.

Verbindung mit 5-Nitro-isophthalsäure-dimethylester $C_{10}H_9N + C_{10}H_9O_6N$. Orangefarbene Krystalle (aus Petroläther). F: 82° (BENNETT, WILLIS, *Soc.* **1929**, 266).

Rhodanid. Krystalle (aus Chloroform). F: 135° (KAUFMANN, OEHRING, *B.* **59**, 191). Wird an der Luft und durch Wasser leicht in die Komponenten gespalten. — Salicylat $C_{10}H_9N + C_7H_6O_3$ (durch thermische Analyse nachgewiesen). Bildet ein Eutektikum mit α-Naphthylamin (38°; 92 Gew.-% α-Naphthylamin) (KREMANN, WEBER, ZECHNER, *M.* **46**, 194, 206). Elektrische Leitfähigkeit in absol. Methanol bei 25°: GOLDSCHMIDT, MATHIESEN, *Ph. Ch.* **119**, 459.

Salz der Benzolsulfonsäure $C_{10}H_9N + C_6H_6O_3S$ (H 1220). Nadeln (aus Wasser). F: 234° (korr.) (KEYWORTH, *J. Soc. chem. Ind.* **43** [1924], 341 T; *C.* **1925** I, 486). 100 g bei 14° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,77 g. — Salz der 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_9N + C_6H_5O_5NS$. Nadeln (aus Wasser). F: 221° (K., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 20 T; *C.* **1927** I, 1437). 100 g bei 17° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,55 g; leicht löslich in heißem Alkohol. — Salz der 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_9N + C_7H_7O_5NS + 1 H_2O$. Nadeln (aus Wasser). F: 252° (korr.; Zers.) (K., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 398 T; *C.* **1927** II, 2597). Leicht löslich in heißem Alkohol; 100 g bei 15° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,18 g. — Salz der 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_9N + C_7H_7O_5NS$. Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 229° (korr.) (K., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 398 T; *C.* **1927** II, 2597). Leicht löslich in heißem Alkohol; 100 g bei 14° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,33 g. — Salz der Naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_9N + C_{10}H_8O_3S$. Blättchen (aus Wasser). Krystallographisches: AMBLER, *J. ind. eng. Chem.* **12**, 1082; *C.* **1921** I, 359. F: 232° (Zers.) (A.), 229°; zersetzt sich bei ca. 275° (FORSTER, K., *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 300 T; *C.* **1924** II, 2582). 100 g bei 12° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,23 g (F., K.). Unlöslich in Aceton (A.). Löslichkeit (g in 100 g Lösungsmittel) in 0,01 n-Salzsäure zwischen 25° (0,3125) und 98° (2,651): WALES, *J. ind. eng. Chem.* **14**, 318; *C.* **1922** III, 720. — Salz der Naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_9N + C_{10}H_8O_3S$. Krystalle (aus Wasser). Krystallographisches: A. F: 240—242° (Zers.) (A.), 240° (F., K.). 100 g bei 12° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,11 g (F., K.). Löslichkeit (g in 100 g Lösungsmittel) in 0,01 n-Salzsäure zwischen 25° (0,2039) und 98° (2,951): W. — Salz der Naphthalin-disulfonsäure-(1.5) $2 C_{10}H_9N + C_{10}H_8O_6S_2$. Tafeln (aus Wasser). Krystallographisches: A. Schmilzt nicht unterhalb 280° (A.). Löslichkeit (g in 100 g Lösungsmittel) in 0,01 n-Salzsäure zwischen 25° (0,0605) und 98° (0,4635): W. — Salz der Naphthalin-disulfonsäure-(1.6) $2 C_{10}H_9N + C_{10}H_8O_6S_2$. Nadeln (aus Wasser). Krystallographisches: A. Zersetzt sich bei 265—267° (A.). Löslichkeit (g in 100 g Lösungsmittel) in 0,01 n-Salzsäure zwischen 25° (2,29) und 45° (9,59): W. — Salz der Naphthalin-disulfonsäure-(2.6) $2 C_{10}H_9N + C_{10}H_8O_6S_2$. Nadeln (aus Wasser). Krystallographisches: A. Schmilzt nicht unterhalb 360° (F., K., *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 167 T; *C.* **1924** II, 648). 100 g bei 15° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,5 g (F., K., *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 167 T); Löslichkeit (g in 100 g Lösungsmittel) in 0,01 n-Salzsäure zwischen 25° (0,5170) und 98° (4,724): W. — Salz der Naphthalin-disulfonsäure-(2.7) $2 C_{10}H_9N + C_{10}H_8O_6S_2$. Nadeln (aus Wasser). Krystallographisches: A. F: 305—309° (F., K., *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 166 T; *C.* **1924** II, 648). 100 g bei 20° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,85 g; bei 100° löst Wasser sein eigenes Gewicht an Salz (F., K.). Löslichkeit (g in 100 g Lösungsmittel) in 0,01n-Salzsäure zwischen 25° (0,8689) und 90° (87,7): W. Die Krystalle färben sich an der Luft violett (F., K.).

Salz der Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_9N + C_{10}H_8O_4S$. Krystalle (aus 0,02n-Salzsäure). F: 216—217° (korr.) (FORSTER, WATSON, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 224 T; *C.* **1927** II, 928). 100 g der bei 19° gesättigten Lösung in 1%iger Essigsäure enthalten 0,2 g. — Salz der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) $C_{10}H_9N + C_{10}H_8O_4S$. Tafeln. F: 254° (korr.) (F., KEYWORTH, *J. Soc. chem. Ind.* **46** [1927], 29 T). 100 g bei 18° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,29 g. — Salz der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) $C_{10}H_9N + C_{10}H_8O_4S$. Bräunliche Nadeln. F: 241° (korr.) (F., K.). 100 g bei 21° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,34 g. — Salz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) $2C_{10}H_9N + C_{10}H_8O_7S_2 + 4H_2O$. Blättchen. F: 292° (korr.) (F., K.). 100 g bei 15° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,21 g. — Salz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) $2C_{10}H_9N + C_{10}H_8O_7S_2$. F: 302° (Zers.; korr.) (F., K.). 100 g bei 17° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,70 g. — Salz der 1.8-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) $2C_{10}H_9N + C_{10}H_8O_8S_2 + 3H_2O$. Hellgraue Prismen. F: 311° (korr.; Zers.). (F., MOSBY, *J. Soc. chem. Ind.* **47**, 158 T; *C.* **1928** II, 768). Löslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser. — Salz der Anthrachinon-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_9N + C_{14}H_8O_5S$. Nadeln. F: 253° (PERKIN, SEWELL, *J. Soc. chem. Ind.* **42**, 27 T; *C.* **1923** I, 1541). — Saures Salz der α-Sulfo-propionsäure $C_{10}H_9N + C_3H_6O_5S$. Bläuliche Blättchen (aus Alkohol). F: 233° (FRANCHIMONT, BACKER, *R.* **39**, 692).

Verbindung mit 4-Nitroso-dimethylanilin $C_{10}H_9N + 2C_8H_{10}ON_2$ (E I 521). Kann als Vulkanisationsbeschleuniger dienen (VAN HASSELT, D.R.P. 325306; *C.* **1920** IV, 648). — Verbindung mit Tetryl (S. 424) $C_{10}H_9N + C_7H_5O_8N_5$. Schwarze Prismen (aus Benzol). F: 94° (JAMES, JONES, LEWIS, *Soc.* **117**, 1277). Zersetzt sich beim Umkrystallisieren und beim Erwärmen mit Säuren.

Umwandlungsprodukte ungewisser Konstitution aus α-Naphthylamin.

Rosindulin $C_{50}H_{34}N_5Cl$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt neben anderen Indulinfarbstoffen beim Erhitzen von überschüssigem α-Naphthylamin mit Hydroxylaminhydrochlorid in Essigsäure im Kohlendioxyd-Strom oder mit verd. Salzsäure und Eisessig bei Gegenwart von Vanadinpentoxyd an der Luft, am besten bei 160° (HOFMANN, HARTMANN, KROLL, *B.* **57**, 952). — Dunkelviolette, bronzeglänzende Krystalle (aus Alkohol). Unlöslich in heißem Wasser; schwer löslich in verd. Salzsäure mit rosenroter Farbe; leicht löslich in Alkohol mit rubinroter Farbe; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünblau.

Funktionelle Derivate des α-Naphthylamins.

a) Kupplungsprodukte aus α-Naphthylamin und Oxy-Verbindungen.

Methyl-α-naphthylamin $C_{11}H_{11}N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CH_3$ (H 1221; E I 521). *B.* Als Hauptprodukt bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf 1-Nitro-naphthalin in Äther (HEPWORTH, *Soc.* **117**, 1012). Neben anderen Produkten beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von α-Naphthylamin und p-Toluolsulfonsäuremethylester auf 155—160° (RODIONOW, WWEDENSKIJ, *Bl.* [4] **45**, 121). — Ultrarot-Absorptionsspektrum: BELL, *Am. Soc.* **47**, 3042; BONINO, *Atti Soc. ligust. Sci. Lett.* **5** [1926], 288; *C.* **1929** II, 1507; ELLIS, *Am. Soc.* **50**, 691. — p-Toluolsulfonat. Prismen (aus Alkohol). F: 163—164° (R., W., *Bl.* [4] **45**, 123). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther.

Dimethyl-α-naphthylamin $C_{12}H_{13}N = C_{10}H_7\cdot N(CH_3)_2$ (H 1221; E I 521). *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol α-Naphthylamin mit 2 Mol Dimethylsulfat in Natronlauge auf 60°, am besten in Gegenwart von Pyridin (GERMUTH, *Am. Soc.* **51**, 1556). Entsteht in guter Ausbeute beim Erhitzen von 1 Mol α-Naphthylamin mit 2 Mol p-Toluolsulfonsäuremethylester auf 155° bis 160° (RODIONOW, WWEDENSKIJ, *Bl.* [4] **45**, 122). — Kp_8: 130—132° (G., *Am. Soc.* **51**, 1556); Kp_{12}: 145—146° (G., *Ind. eng. Chem. Anal.* **1** [1929], 28). Ultrarot-Absorptionsspektrum: BELL, *Am. Soc.* **47**, 3042; BONINO, *Atti Soc. ligust. Sci. Lett.* **5** [1926], 288; *C.* **1929** II, 1507; ELLIS, *Am. Soc.* **50**, 691. Luminescenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* **42**, 2004. Löst 2.4.6-Trinitro-anisol mit roter Farbe (HERTEL, VAN CLEEF, *B.* **61**, 1547). — Liefert bei der Nitrierung in Eisessig bei 3° N.N-Dimethyl-2.4-dinitro-naphthylamin-(1) und ein Nitroderivat vom Schmelzpunkt 127—128°; bei der Nitrierung in schwefelsaurer Lösung bei 0° erhält man N.N-Dimethyl-5-nitro-naphthylamin-(1) neben wenig N.N-Dimethyl-x-dinitro-naphthylamin-(1) und sehr geringen Mengen N.N-Dimethyl-8(?)-nitro-naphthylamin-(1) (VESELÝ, VOJTĚCH, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 107, 113; *C.* **1929** II, 425). — Die rote Färbung mit wäßr. Sulfanilsäure und salpetriger Säure kann zum Nachweis und zur Bestimmung von Nitriten in Wasser dienen (GERMUTH, *Ind. eng. Chem. Anal.* **1**, 28; *C.* **1929** I, 2338). — Salz des 2.4.6-Trinitro-m-kresols $C_{12}H_{13}N + C_7H_5O_7N_3$. Blättchen (aus Benzol). F: 154° (DATTA, MISRA, BARDHAN, *Am. Soc.* **45**, 2432). Explodiert bei 358°.

Trimethyl-α-naphthyl-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{17}ON = C_{10}H_7\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ (H 1222; E I 521). *B.* Das p-Toluolsulfonat entsteht beim Erhitzen von Dimethyl-α-naphthylamin mit p-Toluolsulfonsäuremethylester auf 153—160° (RODIONOW, WWEDENSKIJ, *Bl.* [4] **45**, 123). —

Jodid $C_{13}H_{16}N\cdot I$. Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 163—164°. — p-Toluolsulfonat $C_{13}H_{16}N\cdot O\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Nadeln (aus Chloroform). F: 82—83°. Fast unlöslich in Äther und Benzol, löslich in Alkohol, Chloroform und heißem Wasser.

Äthyl-α-naphthylamin $C_{12}H_{13}N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot C_2H_5$ (H 1222; E I 521). *B.* Als Hauptprodukt bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf 1-Nitro-naphthalin in Äther (HEPWORTH, *Soc.* **117**, 1012). — Kp_{15}: 175—176° (KROLLPFEIFFER, *A.* **430**, 199), 187—189° (H.). $D_4^{15,1}$: 1,0652 (KR., *A.* **430**, 210). $n_\alpha^{15,1}$: 1,6376; $n_D^{15,1}$: 1,6477; $n_\beta^{15,1}$: 1,6780; $n_\gamma^{15,1}$: 1,7106 (KR.). Ultrarot-Absorptionsspektrum: BELL, *Am. Soc.* **47**, 3043; BONINO, *Atti Soc. ligust. Sci. Lett.* **5** [1926], 288; *C.* **1929** II, 1507; ELLIS, *Am. Soc.* **50**, 692. Dichten und Brechungsindices von Lösungen in Chinolin: KR. — Über die Bildung von Azofarbstoffen bei der Einw. auf diazotierte Seide vgl. MOREL, SISLEY, *Bl.* [4] **41**, 1219, 1221. — Chloroplatinat $2C_{12}H_{13}N + H_2PtCl_6$ (H.).

Diäthyl-α-naphthylamin $C_{14}H_{17}N = C_{10}H_7\cdot N(C_2H_5)_2$ (H 1223). Kp_{18}: 160—160,6° (KROLLPFEIFFER, *A.* **430**, 200). $D_4^{18,1}$: 1,0071 (KR., *A.* **430**, 210). $n_\alpha^{18,1}$: 1,5861; $n_D^{18,1}$: 1,5933; $n_\beta^{18,1}$: 1,6141; $n_\gamma^{18,1}$: 1,6331 (KR.). Ultrarot-Absorptionsspektrum: BELL, *Am. Soc.* **47**, 3043; BONINO, *Atti Soc. ligust. Sci. Lett.* **5** [1926], 288; *C.* **1929** II, 1507; ELLIS, *Am. Soc.* **50**, 692. Dichten und Brechungsindices von Lösungen in Chinolin: KR.

Phenyl-α-naphthylamin $C_{16}H_{13}N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot C_6H_5$ (H 1224; E I 522). *B.* Aus 1-Nitronaphthalin und Phenylmagnesiumbromid in Äther (GILMAN, MCCRACKEN, *Am. Soc.* **51**, 826). — *Darst.* Durch 42-stdg. Kochen von α-Naphthylamin mit Anilin und etwas Sulfanilsäure (H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 171). — Kp_{12}: ca. 224° (F.-D., BL.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 2002,2 kcal/Mol [aus den Messungen von LEMOULT (*C. r.* **143**, 748; *A. ch.* [8] **10**, 417) neu berechnet] (SWIETOSLAWSKI, POPOW, *J. Chim. phys.* **22**, 397). Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: PURVIS, *Pr. Cambridge phil. Soc.* **24**, 421; *C.* **1928** II, 1745. Luminescenz von festem Phenyl-α-naphthylamin bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* **42**, 2004. — Liefert beim Kochen mit 4 Mol Brom in Eisessig x-Tetrabrom-[phenyl-α-naphthylamin] (s. u.) (ELSON, GIBSON, JOHNSON, *Soc.* **1929**, 1086; vgl. a. STREIFF, *A.* **209** [1881], 155). Überführung in ein „Viktoriablau" durch Erhitzen mit Acetylen und Schwefel und anschließend mit Dimethylanilin und Oxydation des Reaktionsprodukts: CONSONNO, CRUTO, *G.* **51** I, 183. — Insektizide Wirkung: TATTERSFIELD, GIMINGHAM, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 370 T; *C.* **1927** II, 1884.

x-Tetrabrom-[phenyl-α-naphthylamin] $C_{16}H_9NBr_4$. *B.* Aus Phenyl-α-naphthylamin und Brom in siedendem Eisessig (ELSON, GIBSON, JOHNSON, *Soc.* **1929**, 1086). Aus 10-Chlor-1.2-benzo-9.10-dihydro-phenarsazin (Syst. Nr. 4720) und Brom in siedendem Eisessig (E., G., J.). — Nadeln (aus Eisessig). F: 150°.

[2.4-Dinitro-phenyl]-α-naphthylamin $C_{16}H_{11}O_4N_3 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$ (H 1224). *B.* Durch Kochen äquimolekularer Mengen α-Naphthylamin und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in Alkohol (GIUA, MARCELLINO, CURTI, *G.* **50** II, 310). — F: 101°(?) (G., M., C.), 190—191° (GALLAS, ALONSO, *An. Soc. españ.* **28**, 645; *C.* **1930** II, 1691).

[2.6-Dinitro-3-methyl-phenyl]-α-naphthylamin $C_{17}H_{13}O_4N_3 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.4-Trinitro-toluol und α-Naphthylamin in siedendem Alkohol (GORNALL, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1984). — Nadeln (aus Alkohol + Essigester). F: 169—170°. Löslich in Schwefelsäure mit intensiv blauer Farbe.

[4.6-Dinitro-3-methyl-phenyl]-α-naphthylamin $C_{17}H_{13}O_4N_3 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH_3$ (H 1225). *B.* Aus 2.4.5-Trinitro-toluol und α-Naphthylamin in siedendem Alkohol (BRADY, HEWETSON, KLEIN, *Soc.* **125**, 2403). — Dunkelbraune Krystalle (aus Alkohol). F: 182°.

p-Tolyl-α-naphthylamin $C_{17}H_{15}N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (H 1225; E I 522). Liefert beim Kochen mit Brom in Eisessig niedrigerschmelzendes x-Tetrabrom-[p-tolyl-α-naphthylamin] (s. u.) (ELSON, GIBSON, JOHNSON, *Soc.* **1929**, 1086).

Niedrigerschmelzendes x-Tetrabrom-[p-tolyl-α-naphthylamin] $C_{17}H_{11}NBr_4$ (H 1225). *B.* Aus p-Tolyl-α-naphthylamin und Brom in siedendem Eisessig (ELSON, GIBSON, JOHNSON, *Soc.* **1929**, 1086). Aus 10-Chlor-6-methyl-1.2-benzo-9.10-dihydro-phenarsazin (Syst. Nr. 4720) und Brom in siedendem Eisessig (E., G., J.). — Tafeln (aus Eisessig). F: 167—170°.

Hydrindyl-(1)-α-naphthylamin $C_{19}H_{17}N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot C_9H_9$. *B.* Beim Behandeln von 1-Chlor-hydrinden mit überschüssigem α-Naphthylamin (COURTOT, DONDELINGER, *A. ch.* [10] **4**, 283). — Rotbraunes Öl. Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b bei 25°: $3,7\times10^{-13}$ (potentiometrisch bestimmt) (BOURGEAUD, D., *C. r.* **179**, 1161; *Bl.* [4] **37**, 285; C., D., *A. ch.* [10] **4**, 321). — Hydrochlorid $C_{19}H_{17}N + HCl$. Reinheit fraglich. Krystalle (aus Äther).

Di-α-naphthylamin $C_{20}H_{15}N = (C_{10}H_7)_2NH$ (H 1226; E I 523). Verzögert die Autoxydation von Acrolein, Styrol und Benzaldehyd (MOUREU, DUFRAISSE, BADOCHE, *C. r.* **183**, 410).

[β-Phenoxy-äthyl]-α-naphthylamin $C_{18}H_{17}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von α-Naphthylamin mit p-Toluolsulfonsäure-[β-phenoxy-äthylester] in Sodalösung (PEACOCK, BHATTACHARYA, RAO, *Soc.* **1929**, 1927). — Krystalle (aus Alkohol). F: 106°.

Schwefelsäure-mono-[β-(α-naphthylamino)-äthylester], β-[α-Naphthylamino]-äthylschwefelsäure $C_{12}H_{13}O_4NS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_3H$. *B.* Aus [β-Oxy-äthyl]-α-naphthylamin (H 1226) und Chlorsulfonsäure in Tetrachloräthan (SAUNDERS, *Soc.* **121**, 2675). — Krystalle (aus Alkohol). F: 234° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol.

[γ-Oxy-propyl]-α-naphthylamin, γ-[α-Naphthylamino]-propylalkohol $C_{13}H_{15}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot OH$. *B.* Aus α-Naphthylcarbamidsäure-[γ-chlor-propylester] beim Erhitzen mit 4 Mol alkoh. Kalilauge (PIERCE, ADAMS, *Am. Soc.* **45**, 795). — Gelbliches Öl. $Kp_{3,5}$: 201,5°. D_{20}^{20}: 1,137. — Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Dunkelfärbung.

b) Kupplungsprodukte aus α-Naphthylamin und Oxo-Verbindungen sowie Oxy-oxo-Verbindungen.

Aceton-α-naphthylimid $C_{13}H_{13}N = C_{10}H_7 \cdot N : C(CH_3)_2$. Eine von KNÖVENAGEL (*B.* **55**, 2317) unter dieser Konstitution beschriebene Verbindung wurde in Analogie zu Aceton-anil (S. 110) auf Grund der Arbeiten von REDDELIEN, THURM (*B.* **65** [1932], 1511) und von CLIFFE (*Soc.* **1933**, 1327) als 2.2.4-Trimethyl-1.2-dihydro-7.8-benzo-chinolin (Syst. Nr. 3087) formuliert.

[2.4.6-Trinitro-α-oxy-benzyl]-α-naphthylamin, „2.4.6-Trinitro-benzaldehyd-α-naphthylamin" $C_{17}H_{12}O_7N_4 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-benzaldehyd und α-Naphthylamin in verd. Alkohol (LOWY, BALZ, *Am. Soc.* **43**, 344). — Rötlichbraun. Löslich in Alkohol und Chloroform. — Geht bei Einw. von Eisessig in 2.4.6-Trinitro-benzaldehyd-α-naphthylimid über.

Benzyliden-α-naphthylamin, Benzaldehyd-α-naphthylimid $C_{17}H_{13}N = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ (H 1227; E I 523). F: 70—71° (ROWE, LEVIN, *Soc.* **117**, 1575). Thermische Analyse des Systems mit Benzyliden-β-naphthylamin (Eutektikum bei ca. 58° und 67 Gew.-% Benzyliden-α-naphthylamin): RHEINBOLDT, KIRCHEISEN, *J. pr.* [2] **113**, 209.

[4-Nitro-benzyliden]-α-naphthylamin, 4-Nitro-benzaldehyd-α-naphthylimid $C_{17}H_{12}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch Erwärmen von 4-Nitro-benzaldehyd mit α-Naphthylamin in Alkohol (GUASTALLA, *Atti Accad. Torino* **63**, 131; *C.* **1928** II, 984). — Krystalle (aus Alkohol). F: 161—162°.

[2.4.6-Trinitro-benzyliden]-α-naphthylamin, 2.4.6-Trinitro-benzaldehyd-α-naphthylimid $C_{17}H_{10}O_6N_4 = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$ [1]). *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-benzaldehyd und α-Naphthylamin in Eisessig auf dem Wasserbad (LOWY, BALZ, *Am. Soc.* **43**, 345). — Orangegelbe, lichtempfindliche Krystalle (aus Eisessig). F: 242°.

Di-α-naphthyl-keton-α-naphthylimid $C_{31}H_{21}N = C_{10}H_7 \cdot N:C(C_{10}H_7)_2$. *B.* Durch Erhitzen von α.α-Dinaphthylketimid und α-Naphthylamin in Gegenwart von wenig Anilinhydrobromid im Wasserstoffstrom auf 220—270° (REDDELIEN, *B.* **54**, 3126). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 211°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Benzol und Chloroform. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit goldgelber Farbe. — Wird beim Kochen mit alkoh. Salzsäure in Di-α-naphthyl-keton und α-Naphthylamin gespalten.

3-α-Naphthylimino-d-campher, [d-Campher]-chinon-α-naphthylimid-(3) $C_{20}H_{21}ON = C_{10}H_7 \cdot N:C$ / OC $>C_8H_{14}$ (E I 523). Lichtabsorption in Chloroform: SING, RAI, *J. indian chem. Soc.* **3**, 394; *C.* **1927** I, 1448.

Terephthaldialdehyd-bis-α-naphthylimid $C_{28}H_{20}N_2 = C_6H_4(CH:N \cdot C_{10}H_7)_2$. *B.* Aus Terephthalaldehyd und α-Naphthylamin in Alkohol (ROSENMUND, ZETZSCHE, *B.* **54**, 2890). — Gelbe Krystalle (aus Benzoesäureäthylester). F: 223—225° (unkorr.). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Aceton und Chloroform, in der Wärme löslich in Xylol, Acetessigester und Benzoesäureäthylester.

Salicyliden-α-naphthylamin, Salicylaldehyd-α-naphthylimid $C_{17}H_{13}ON = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (H 1229). Ist dimorph: Ockergelbes Krystallpulver (aus Methanol); F: 45—49° und hellgelbe Blättchen (aus Methanol); F: 77—78° (VAN ALPHEN, *R.* **67** [1948], 622).

3.5-Dibrom-salicylaldehyd-α-naphthylimid $C_{17}H_{11}ONBr_2 = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-salicylaldehyd und α-Naphthylamin beim Erhitzen oder beim Stehenlassen in Eisessig oder Alkohol (BREWSTER, *Am. Soc.* **46**, 2465). — Hell orangegelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 138°. Löslich in Alkohol, Benzol und Äther, schwer löslich in Ligroin.

[1]) Vgl. dazu den Artikel [2.4.6-Trinitro-benzyliden]-anilin, S. 114.

5-Jod-vanillin-α-naphthylimid $C_{18}H_{14}O_2NI = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_6H_2I(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Jod-vanillin und α-Naphthylamin in Alkohol in der Wärme (HANN, *J. Washington Acad.* **14** [1924], 84; *C.* **1924** I, 2110). — Braungelbe Krystalle (aus Alkohol). Sintert bei 150°; zersetzt sich bei 226°.

c) Kupplungsprodukte aus α-Naphthylamin und Monocarbonsäuren.

Essigsäure-α-naphthylamid, Acetyl-α-naphthylamin, α-Acetnaphthalid $C_{12}H_{11}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 1230; E I 524). *B.* Neben anderen Produkten bei gelindem Kochen von 1-Nitro-naphthalin mit $Na_2S_2O_4$ in Eisessig (BUCHERER, D.R.P. 423029; *C.* **1926** I, 3183; *Frdl.* **15**, 223). Beim Erwärmen von Methyl-α-naphthyl-ketoxim mit Phosphorpentachlorid in Petroläther (PFAU, OFNER, *Helv.* **9**, 671). Durch Kochen von α-Naphthylamin mit einem geringen Überschuß an Acetanhydrid in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure (FOURNEAU, BALACEANO, *Bl.* [4] **37**, 1606). — F: 159° (F., B.), 160° (unkorr.) (GILMAN, FURRY, *Am. Soc.* **50**, 1216). Luminescenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* **42**, 2004. Löslichkeit in Alkohol, Chloroform, Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin: DIMROTH, BAMBERGER, *A.* **438**, 113. — Beim Erhitzen mit Quecksilber(II)-acetat auf 150° erhält man N-Acetyl-x-tetrakis-acetoxymercuri-α-naphthylamin (Syst. Nr. 2355) (ROSSI, BOCCHI, *G.* **56**, 818). Bei tagelanger Einw. von 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid in stark essigsaurer Lösung bei 0° entsteht 1-Acetamino-4-[4-nitro-benzolazo]-naphthalin (KÖNIG, KÖHLER, *B.* **54**, 986).

Thioessigsäure-α-naphthylamid $C_{12}H_{11}NS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot CH_3$ (H 1231). *B.* Beim Erhitzen von Monothiomalonsäure-α-naphthylamid über den Schmelzpunkt (WORRALL, *Am. Soc.* **46**, 2837). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 111°. — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine äther. Lösung von äquimolekularen Mengen Thioessigsäure-α-naphthylamid und Benzonitril erhält man Thiobenzamid und geringe Mengen N-Thiobenzoyl-benzamidin (E II **9**, 291) (ISHIKAWA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 197; *C.* **1927** II, 1268). — $2C_{12}H_{11}NS + HgCl_2$. Hellgraues Pulver. Wird bei ca. 132° hellgelb, bei ca. 192° rot, zersetzt sich bei 222° (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **7**, 309; *C.* **1928** I, 1765).

Essigsäure-[äthyl-α-naphthylamid], Acetyl-äthyl-α-naphthylamin $C_{14}H_{15}ON = C_{10}H_7 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ (H 1231). F: 68° (KROLLPFEIFFER, *A.* **430**, 199). $D_4^{27,8}$: 1,0888 (unterkühlt); $D_4^{99,0}$: 1,0359 (KR., *A.* **430**, 210). $n_\alpha^{27,8}$: 1,5881; $n_D^{27,8}$: 1,5947; $n_\beta^{27,8}$: 1,6135 (unterkühlt); n_α^{99}: 1,5581; n_D^{99}: 1,5644; n_β^{99}: 1,5822. Dichte und Brechungsindices einer Lösung in Chinolin: KR.

N.N'-Di-α-naphthyl-acetamidin $C_{22}H_{18}N_2 = C_{10}H_7 \cdot N:C(CH_3) \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ (H 1232). *B.* Beim Behandeln von α-Acetnaphthalid mit Phosgen in Nitrobenzol bei 120—170° (Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D.R.P. 372842; *C.* **1923** IV, 661; *Frdl.* **14**, 409). — Krystalle. F: 137°.

Propionsäure-α-naphthylamid $C_{13}H_{13}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_5$ (H 1232). *B.* Aus α-Naphthylamin und Propionylchlorid (GILMAN, FURRY, *Am. Soc.* **50**, 1216). Aus α-Naphthylisocyanat und Äthylmagnesiumbromid in Äther (G., F.). — F: 126° (unkorr.).

Buttersäure-α-naphthylamid $C_{14}H_{15}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ (H 1232). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (GILMAN, FURRY, *Am. Soc.* **50**, 1216). — F: 121° (unkorr.).

n-Valeriansäure-α-naphthylamid $C_{15}H_{17}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$ (H 1232). *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (GILMAN, FURRY, *Am. Soc.* **50**, 1216). Entsteht ferner aus Butylcalciumjodid und α-Naphthylisocyanat in Äther (G., SCHULZE, *Am. Soc.* **48**, 2466). — F: 112° (unkorr.) (G., F.).

Cyclohexancarbonsäure-α-naphthylamid, Hexahydrobenzoesäure-α-naphthylamid $C_{17}H_{19}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_{11}$. *B.* Aus α-Naphthylamin und Hexahydrobenzoylchlorid (GILMAN, FURRY, *Am. Soc.* **50**, 1216). Aus α-Naphthylisocyanat und Cyclohexylmagnesiumbromid in Äther (G., F.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 188° (unkorr.).

3-Methyl-nonen-(3)-carbonsäure-(1)-α-naphthylamid $C_{21}H_{27}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_2 \cdot C(CH_3):CH \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Petroläther). F: 63—64° (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* **7**, 255). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Benzoesäure-α-naphthylamid, Benzoyl-α-naphthylamin, α-Benznaphthalid $C_{17}H_{13}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 1233; E I 525). *B.* Durch Kochen von 1-Brom-naphthalin mit Benzamid und Kaliumcarbonat in Nitrobenzol bei Gegenwart einer Spur Kupferpulver (LOEVENICH, LOESER, *B.* **60**, 322). Aus α-Naphthylisocyanat und Phenylmagnesiumbromid in Äther (GILMAN, FURRY, *Am. Soc.* **50**, 1216). — F: 161° (unkorr.) (G., F.), 159—160° (korr.) (L., L.). Luminescenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* **42**, 2004. — Liefert bei tagelanger Einw. von 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid in stark essigsaurer Lösung bei 0° 1-Benzamino-4-[4-nitro-benzolazo]-naphthalin (KÖNIG, KÖHLER, *B.* **54**, 986).

Thiobenzoesäure-α-naphthylamid, α-Thiobenznaphthalid $C_{17}H_{13}NS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot C_6H_5$ (H 1233). *B.* Bei kurzem Kochen von 2 Tln. Benzoesäure-α-naphthylamid mit 1 Tl. Phosphorpentasulfid in Solventnaphtha (vgl. H 1233) (RIVIER, SCHNEIDER, *Helv.* **3**, 126). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 149—150° (R., SCH.). Löslich in wäßr. Natronlauge; wird durch Säuren daraus gefällt (R., SCH.). — Liefert bei der Einw. von Sulfurylchlorid in Äther Benzoesäure-α-naphthylamid und Bis-[α-(α-naphthylimino)-benzyl]-sulfid (s. u.) (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **7**, 245; *C.* **1928** I, 1763). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von äquimolekularen Mengen Thiobenzoesäure-α-naphthylamid und Benzonitril in Äther erhält man N-Thiobenzoyl-benzamidin und sehr geringe Mengen Thiobenzamid (I., *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 196; *C.* **1927** II, 1268).

Benzoesäure-[phenyl-α-naphthylamid], Benzoyl-phenyl-α-naphthylamin $C_{23}H_{17}ON = C_{10}H_7 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 1234). *B.* Durch Erhitzen von N-Phenyl-benzimino-α-naphthyläther (S. 156) oder von N-α-Naphthyl-benziminophenyläther (s. u.) auf 280—310° (CHAPMAN, *Soc.* **1927**, 1746, 1747). — F: 148—150° (CH., *Soc.* **1927**, 1747).

N-α-Naphthyl-benziminophenyläther $C_{23}H_{17}ON = C_{10}H_7 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Behandlung einer Lösung von Phenolnatrium in absol. Alkohol mit einer äther. Lösung von Benzoesäure-α-naphthylimid-chlorid (CHAPMAN, *Soc.* **1927**, 1747). — Sehr viscoses Öl. — Liefert beim Erhitzen auf 280—310° Benzoyl-phenyl-α-naphthylamin; Geschwindigkeit dieser Umwandlung bei 267° und 270°: CH., *Soc.* **1927**, 1747, 1750. — Sulfat $C_{23}H_{17}ON + H_2SO_4$. Unlöslich in Äther (CH., *Soc.* **1927**, 1749).

N.N′-Di-α-naphthyl-benzamidin $C_{27}H_{20}N_2 = C_{10}H_7 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus α-Naphthylamin und Benzoesäure-α-naphthylimid-chlorid in Chloroform auf dem Wasserbad (RIVIER, SCHNEIDER, *Helv.* **3**, 132). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 160—161°.

[α-Phenylimino-benzyl]-[α-(α-naphthylimino)-benzyl]-sulfid, Benzanilid-[α-benznaphthalid]-sulfid $C_{30}H_{22}N_2S = C_{10}H_7 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot S \cdot C(C_6H_5):N \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Benzoesäure-phenylimid-chlorid auf das Kaliumsalz des Thiobenzoesäure-α-naphthylamids oder durch Einw. von Benzoesäure-α-naphthylimid-chlorid auf das Kaliumsalz des Thiobenzanilids (RIVIER, SCHNEIDER, *Helv.* **3**, 129). — Gelbe Krystalle. F: 176—177°. — Liefert mit Chlorwasserstoff in Äther ein rotes amorphes, unbeständiges Hydrochlorid; mit überschüssigem Chlorwasserstoff entstehen Thiobenzanilid und Benzoesäure-α-naphthylamid.

Bis-[α-(α-naphthylimino)-benzyl]-sulfid, α-Benznaphthalidsulfid $C_{34}H_{24}N_2S = [C_{10}H_7 \cdot N:C(C_6H_5)]_2S$. *B.* Bei der Einw. von Sulfurylchlorid auf Thiobenzoesäure-α-naphthylamid in Äther (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **7**, 246; *C.* **1928** I, 1763). Aus Benzoesäure-α-naphthylimid-chlorid in Chloroform und dem Kaliumsalz des Thiobenzoesäure-α-naphthylamids in Alkohol unter Kühlung (RIVIER, SCHNEIDER, *Helv.* **3**, 127). — Gelbe Krystalle (aus Essigester). Schmilzt bei 130—131° (R., SCH.), 130° (I.) zu einer roten Flüssigkeit, die nach ISHIKAWA beim Abkühlen zu einer roten, allmählich wieder gelb werdenden Masse erstarrt. Sehr schwer löslich in Alkohol (R., SCH.). — Lagert sich beim Erhitzen in Essigester in N.N′-Di-α-naphthyl-N-thiobenzoyl-benzamidin (s. u.) um (R., SCH., *Helv.* **3**, 121, 128). Gibt mit Chlorwasserstoff in absol. Äther ein rotes zersetzliches Hydrochlorid; wird durch überschüssigen Chlorwasserstoff zersetzt (R., SCH., *Helv.* **3**, 128). Die rote Lösung in konz. Schwefelsäure gibt auf Zusatz von Wasser Benzoesäure-α-naphthylamid und Thiobenzoesäure-α-naphthylamid (R., SCH.).

N-Benzoyl-α-thiobenznaphthalid $C_{24}H_{17}ONS = C_{10}H_7 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CS \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf das Kaliumsalz des Thiobenzoesäure-α-naphthylamids (RIVIER, SCHNEIDER, *Helv.* **3**, 133). — Rote Krystalle. F: 145—146°. — Wird durch äther. Salzsäure, durch konz. Schwefelsäure und durch alkoh. Kalilauge zersetzt.

N.N′-Di-α-naphthyl-N-thiobenzoyl-benzamidin $C_{34}H_{24}N_2S = C_{10}H_7 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot N(C_{10}H_7) \cdot CS \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen der Lösung von Bis-[α-(α-naphthylimino)-benzyl]-sulfid (s. o.) in Essigester (RIVIER, SCHNEIDER, *Helv.* **3**, 121, 128). — Granatrote Krystalle (aus Essigester). F: 156—157°. — Wird durch äther. Salzsäure, durch konz. Schwefelsäure und durch siedenden Alkohol zersetzt.

Phenylessigsäure-α-naphthylamid $C_{18}H_{15}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Naphthylamin und Phenylacetylchlorid (GILMAN, FURRY, *Am. Soc.* **50**, 1216). Aus α-Naphthylisocyanat und Benzylmagnesiumchlorid in Äther (G., F.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 166°.

p-Toluylsäure-α-naphthylamid $C_{18}H_{15}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Naphthylamin und p-Toluylsäurechlorid (GILMAN, FURRY, *Am. Soc.* **50**, 1216). Aus α-Naphthylisocyanat und p-Tolylmagnesiumbromid in Äther (G., F.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 173°.

Zimtsäure-α-naphthylamid $C_{19}H_{15}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ (E I 525). *B.* Aus α-Naphthylisocyanat und Styrylmagnesiumbromid in Äther (GILMAN, FURRY, *Am. Soc.* **50**, 1216). — Krystalle (aus Alkohol). F: 217°.

α-Naphthoesäure-α-naphthylamid $C_{21}H_{15}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot C_{10}H_7$ (H 1234). *B.* Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid in Äther auf Di-α-naphthylketoxim (BECKMANN, LIESCHE, CORRENS, *B.* **56**, 352). Aus α-Naphthylisocyanat und α-Naphthylmagnesiumbromid in Äther (GILMAN, FURRY, *Am. Soc.* **50**, 1216). — Krystalle (aus Alkohol). F: 236° (G., F.), 241° (B., L., C.).

Dibenzylessigsäure-α-naphthylamid $C_{26}H_{23}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus α-Naphthylamin und Dibenzylacetylchlorid in Benzol (MAXIM, *Bl.* [4] **39**, 1028). — Krystalle (aus Alkohol). F: 155°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, sehr schwer in Benzol, unlöslich in Wasser.

d) Kupplungsprodukte aus α-Naphthylamin und Polycarbonsäuren.

Oxalsäure-chlorid-α-naphthylamid, α-Naphthyl-oxamidsäure-chlorid $C_{12}H_8O_2NCl = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot COCl$. *B.* Aus α-Naphthylamin-hydrochlorid und Oxalylchlorid in Chlorbenzol (I. G. Farbenind., D.R.P. 463140; *C.* **1929** II, 1616; *Frdl.* **16**, 362). — Gelbliche Nadeln. F: 86°. — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid für sich oder nach Zusatz eines indifferenten Lösungsmittels auf 80—85° 6.7-Benzo-isatin (I. G. Farbenind., D.R.P. 448946; *C.* **1927** II, 2229; *Frdl.* **15**, 615).

Oxalsäure-bis-α-naphthylamid, N.N'-Di-α-naphthyl-oxamid $C_{22}H_{16}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ (H 1234). *B.* Durch Erhitzen von 2 Mol α-Naphthylamin mit etwas mehr als 1 Mol Oxalsäuredimethylester auf 250—260° (vgl. H 1234) (STAUDINGER, GOLDSTEIN, SCHLENKER, *Helv.* **4**, 360).

α-Monothiooxalsäure-α'-amid-α-[α-naphthylamid], N^{α}-α-Naphthyl-α-thio-oxamid $C_{12}H_{10}ON_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Thiooxalsäure-α-naphthylamid-nitril (s. u.) mit Natronlauge (REISSERT, BRÜGGEMANN, *B.* **57**, 987). — Gelbe Nadeln. F: 199°.

Thiooxalsäure-α-naphthylamid-nitril, N-α-Naphthyl-thiooxamidsäurenitril $C_{12}H_8N_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot CN$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von α-Naphthylsenföl mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol (REISSERT, BRÜGGEMANN, *B.* **57**, 987; KALLE & Co., D.R.P. 410471; *C.* **1925** I, 2187; *Frdl.* **15**, 230). — Hellrote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 136° (R., B.), 135—136° (K. & Co.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Benzin und Ligroin (R., B.).

Dithiooxalsäure-amid-α-naphthylamid, N-α-Naphthyl-dithiooxamid $C_{12}H_{10}N_2S_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Beim Eintragen von Thiooxalsäure-α-naphthylamid-nitril (s. o.) in gelbe Ammoniumsulfid-Lösung (REISSERT, BRÜGGEMANN, *B.* **57**, 987). — Rote Nadeln (aus verd. Alkohol oder Benzin). F: 147°.

N-α-Naphthyl-N-benzoyl-thiooxamidsäurenitril $C_{19}H_{12}ON_2S = C_{10}H_7 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CS \cdot CN$. *B.* Aus Thiooxalsäure-α-naphthylamid-nitril (s. o.) und Benzoylchlorid in Sodalösung (REISSERT, BRÜGGEMANN, *B.* **57**, 987). — Blaurote Nadeln (aus Benzol). F: 135°. Leicht löslich in Äther und Chloroform, schwerer in Benzol und Eisessig, schwer in Benzin und Ligroin. — Dimerisiert sich bei mehrstündiger Bestrahlung mit Sonnenlicht zu einer Verbindung $C_{38}H_{24}O_2N_4S_2$ (s. u.). Liefert beim Kochen mit 20%iger Natronlauge Benzoesäure-α-naphthylamid und Oxalsäure.

Verbindung $C_{38}H_{24}O_2N_4S_2$, dimeres N-α-Naphthyl-N-benzoyl-thiooxamidsäurenitril. Hat vielleicht nebenstehende Konstitution (REISSERT, BRÜGGEMANN, *B.* **57**, 982). Das Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch in Chloroform bestimmt (R., B., *B.* **57**, 987). — *B.* s. o. — Krystalle (aus Benzol). F: 165—166°. — Liefert beim Kochen mit 20%iger Natronlauge Benzoesäure-α-naphthylamid und Oxalsäure.

NC S CN
$C_{10}H_7 \cdot N(CO \cdot C_6H_5)$ C C $N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C_{10}H_7$
S

Oxalsäure-bis-[α-naphthylimid-chlorid] $C_{22}H_{14}N_2Cl_2 = C_{10}H_7 \cdot N{:}CCl \cdot CCl{:}N \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Kochen von Oxalsäure-bis-α naphthylamid mit Phosphorpentachlorid in Benzol (STAUDINGER, GOLDSTEIN, SCHLENKER, *Helv.* **4**, 360). — Goldgelbe Nadeln (aus Benzol, Alkohol oder Äther). F: 156—156,5° (Zers.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure in der Kälte eine tiefviolette Färbung, die beim Erhitzen unter Chlorwasserstoff-Abspaltung in Indigoblau übergeht; bei weiterem Erhitzen findet Zersetzung statt. Liefert beim Erhitzen mit Eisessig Oxalsäure-bis-α-naphthylamid.

Malonsäure-bis-α-naphthylamid, N.N'-Di-α-naphthyl-malonamid $C_{23}H_{18}O_2N_2 = (C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO)_2CH_2$ (H 1235). *B.* Durch Erhitzen von α-Naphthylamin mit Malonester, zuletzt auf 170° (vgl. H 1235) (NAIK, *Soc.* **119**, 1236). — Gibt mit Schwefeldichlorid SCl_2 in Benzol Chlormercapto-malonsäure-bis-α-naphthylamid (S. 698) (N., JADHAV, *J. indian chem. Soc.* **3**, 269; *C.* **1927** I, 1456). Beim Kochen mit Dischwefeldichlorid S_2Cl_2 in Benzol entsteht eine Verbindung $C_{23}H_{16}O_2N_2S_2$ vom Schmelzpunkt 210° (Zers.), die beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,5) eine Verbindung $C_{23}H_{12}O_{10}N_6S_2$ vom Schmelzpunkt 190° (Zers.) und eine Verbindung $C_{23}H_{10}O_{15}N_8S$ vom Schmelzpunkt 135° (Zers.) liefert (NAIK, *Soc.* **119**, 1236).

Cyanessigsäure-α-naphthylamid $C_{13}H_{10}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Durch Erhitzen von Cyanessigester mit α-Naphthylamin auf 160—170° (NAIK, BHAT, *J. indian chem. Soc.* 4, 549; *C.* 1928 I, 1759). — Krystalle (aus Eisessig). F: 175°. Leicht löslich in Eisessig, Aceton und Essigester, schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Äther und heißem Wasser.

Monothiomalonsäure-mono-α-naphthylamid $C_{13}H_{11}O_2NS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Lösen von Acetylmonothiomalonsäure-äthylester-α-naphthylamid (S. 699) in 10%iger Natronlauge (WORRALL, *Am. Soc.* 46, 2836). — Hellgelbe Tafeln (aus Wasser). F: 56—57°. Leicht löslich in Wasser.

Dimethylmalonsäure-mono-α-naphthylamid (?) $C_{15}H_{15}O_3N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ (?). *B.* Aus Dimethylmalonsäure-monoanilid beim Behandeln mit α-Naphthylamin in Äther (STAUDINGER, FELIX, GEIGER, *Helv.* 8, 319). Aus der Verbindung $(C_{34}H_{32}O_5N_2)_x$ (S. 698) in Benzol beim Behandeln mit Natriumäthylat-Lösung, neben α-Naphthylurethan (ST., F., G.). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 160—161°.

Bis-α-naphthylamid der niedrigschmelzenden (maleinoiden) α.α'-Dimethyl-glutarsäure, meso-α.α'-Dimethyl-glutarsäure-bis-α-naphthylamid $C_{27}H_{26}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* In geringer Menge neben α.α'-Dimethyl-glutarsäure-α-naphthylimid (Syst. Nr. 3201) beim Kochen von niedrigschmelzender α.α'-Dimethyl-glutarsäure (E II 2, 591) mit α-Naphthylamin (v. AUWERS, *A.* 443, 312). — Krystalle (aus Alkohol). F: 245—246°.

Terephthalsäure-bis-α-naphthylamid $C_{28}H_{20}O_2N_2 = C_6H_4(CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7)_2$. *B.* Aus Terephthalylchlorid und α-Naphthylamin in Xylol (ROSENMUND, ZETZSCHE, *B.* 54, 2892). — Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 334—335° (unter Verfärbung). Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Nitrobenzol.

α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure-mono-α-naphthylamid $C_{26}H_{21}O_3N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

a) Inaktive Form. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von dl-α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure-anhydrid und α-Naphthylamin in Benzol (WREN, WRIGHT, *Soc.* 1929, 136). — Krystalle (aus Alkohol). F: 217—219° (Zers.). — Läßt sich mit Hilfe von Chinin in die optisch-aktiven Komponenten spalten.

b) Rechtsdrehende Form. *B.* Durch Spaltung von dl-α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure-mono-α-naphthylamid mit Chinin in Alkohol; das Chininsalz der rechtsdrehenden Form ist schwerer löslich in Alkohol als das der linksdrehenden (WREN, WRIGHT, *Soc.* 1929, 136). — Nadeln (aus 80%igem Alkohol). F: 206—207°. $[\alpha]_D^{16}$: +205,8° (Aceton; c = 0,8). — Kochen mit 3%iger alkoholischer Salzsäure ergibt rechtsdrehendes α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure-α-naphthylimid (Syst. Nr. 3225).

c) Linksdrehende Form. *B.* Aus den bei der Gewinnung der vorangehenden Verbindung erhaltenen Mutterlaugen durch Einw. von Cinchonidin in siedendem Alkohol und Zersetzung des auskrystallisierten Cinchonidinsalzes (WREN, WRIGHT, *Soc.* 1929, 137). Aus linksdrehendem α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure-anhydrid und α-Naphthylamin in Benzol (W., W., *Soc.* 1929, 139). — Nadeln (aus 80%igem Alkohol). F: 206—207°. $[\alpha]_D^{17}$: —206,6° (Aceton; c = 0,9). [BEHRLE]

e) Kupplungsprodukte aus α-Naphthylamin und Kohlensäure.

α-Naphthyl-carbamidsäure-methylester $C_{12}H_{11}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Naphthylisocyanat und Methanol (BICKEL, FRENCH, *Am. Soc.* 48, 749). — Krystalle (aus Ligroin). F: 124°.

α-Naphthyl-carbamidsäure-äthylester, α-Naphthyl-urethan $C_{13}H_{13}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 1236). F: 80° (STAUDINGER, FELIX, GEIGER, *Helv.* 8, 319). — Beim Einleiten von Chlor in die methylalkoholische Lösung entsteht N.N'-Methylen-bis-[x-dichlor-naphthyl-(1)-carbamidsäure-äthylester] (S. 702) (DATTA, CHATTERJEE, *Am. Soc.* 44, 1542).

α-Naphthyl-carbamidsäure-[β-chlor-äthylester] $C_{13}H_{12}O_2NCl = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ (H 1236). *B.* Aus Äthylenchlorhydrin und α-Naphthylisocyanat (BICKEL, FRENCH, *Am. Soc.* 48, 749). — F: 101°.

α-Naphthyl-carbamidsäure-[β-brom-äthylester] $C_{13}H_{12}O_2NBr = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BICKEL, FRENCH, *Am. Soc.* 48, 749). — Krystalle (aus Ligroin). F: 86—87°.

α-Naphthyl-carbamidsäure-[γ-chlor-propylester] $C_{14}H_{14}O_2NCl = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus α-Naphthylamin und Chlorameisensäure-[γ-chlor-propylester] (PIERCE, ADAMS, *Am. Soc.* 45, 792). Aus Trimethylenchlorhydrin und α-Naphthylisocyanat (BICKEL, FRENCH, *Am. Soc.* 48, 749). — Nadeln (aus Äther + Ligroin), Krystalle (aus Ligroin). F: 75,5° bis 76,5° (P., A.), 76° (B., F.). Kp_4: 206,5° (P., A.).

α-Naphthyl-carbamidsäure-[γ-brom-propylester] $C_{14}H_{14}O_2NBr = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Aus Trimethylenbromhydrin und α-Naphthylisocyanat (BICKEL, FRENCH, *Am. Soc.* 48, 749). — Krystalle (aus Ligroin). F: 73—74°.

α-Naphthyl-carbamidsäure-[δ-chlor-butylester] $C_{15}H_{16}O_2NCl = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2Cl$. Tafeln (aus Petroläther). F: 66° (BENNETT, HEATHCOAT, *Soc.* **1929**, 272), 69—70° (KIRNER, RICHTER, *Am. Soc.* **51**, 2506).

α-Naphthyl-carbamidsäure-pentylester, α-Naphthyl-carbamidsäure-n-amylester $C_{16}H_{19}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Ligroin). F: 68° (BICKEL, FRENCH, *Am. Soc.* 48, 749).

α-Naphthyl-carbamidsäure-[ε-chlor-n-amylester] $C_{16}H_{18}O_2NCl = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2Cl$. Nadeln. F: 72° (BENNETT, HEATHCOAT, *Soc.* **1929**, 273).

α-Naphthyl-carbamidsäureester des d-Methylpropylcarbinols $C_{16}H_{19}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 94—96° (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **77**, 562; vgl. a. L., H., WALTI, *J. biol. Chem.* **72**, 595; L., H., *J. biol. Chem.* **81**, 708). $[\alpha]_D^{20}$: +17,7° (Alkohol; c = 3) (L., H., *J. biol. Chem.* **77**, 562).

α-Naphthyl-carbamidsäureester des l-Methylpropylcarbinols $C_{16}H_{19}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 78—80° (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **81**, 432; vgl. a. L., H., WALTI, *J. biol. Chem.* **72**, 595). $[\alpha]_D^{22}$: —7,8° (Alkohol; c = 6) (L., H.).

α-Naphthyl-carbamidsäure-pentyl-(3)-ester, α-Naphthyl-carbamidsäure-diäthylcarbinester $C_{16}H_{19}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5)_2$ (H 1237). F: 71—72° (BICKEL, FRENCH, *Am. Soc.* 48, 749), 90—91° (JONES, MCCOMBIE, *Soc.* **1942**, 735). Sehr leicht löslich in heißem Ligroin (B., F.).

α-Naphthyl-carbamidsäureester des d-Methylbutylcarbinols $C_{17}H_{21}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 61—65° (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **79**, 485). $[\alpha]_D^{24}$: +6,3° (Alkohol; c = 8).

α-Naphthyl-carbamidsäureester des l-Methylbutylcarbinols $C_{17}H_{21}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 78—81° (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **79**, 487). $[\alpha]_D^{22}$: —10,4° (Alkohol; c = 4).

α-Naphthyl-carbamidsäureester des 3-Methyl-hexanols-(1) $C_{18}H_{23}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. F: 45—47° (DEWAEL, WECKERING, *Bl. Soc. chim. Belg.* **33**, 498; *C.* **1925** I, 358).

α-Naphthyl-carbamidsäureester des 3-Methyl-hexanols-(6) $C_{18}H_{23}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. F: 50° (DEWAEL, WECKERING, *Bl. Soc. chim. Belg.* **33**, 504; *C.* **1925** I, 359).

α-Naphthyl-carbamidsäure-[dl-octyl-(2)-ester], α-Naphthyl-carbamidsäureester des dl-Methylhexylcarbinols $C_{19}H_{25}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Ligroin). F: 63—64° (BICKEL, FRENCH, *Am. Soc.* 48, 749). Sehr leicht löslich in heißem Ligroin.

α-Naphthyl-carbamidsäureester des d-Methylisohexylcarbinols $C_{19}H_{25}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3)_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 75—77° (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **83**, 183). $[\alpha]_D^{25}$: +16,4° (Alkohol; c = 2,5).

α-Naphthyl-carbamidsäure-dodecylester $C_{23}H_{33}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH_3$. Krystalle (aus Ligroin). F: 80° (BICKEL, FRENCH, *Am. Soc.* 48, 749). Leicht löslich in heißem Ligroin.

α-Naphthyl-carbamidsäure-β-butenylester, α-Naphthyl-carbamidsäureester des Crotonalkohols $C_{15}H_{15}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH \cdot CH_3$. Nadeln (aus Ligroin). F: 89° (HESS, WUSTROW, *A.* **437**, 262).

α-Naphthyl-carbamidsäureester des l-Methylallylcarbinols $C_{16}H_{17}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 47—49° (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **81**, 430). $[\alpha]_D^{20}$: +1,4° (Alkohol; c = 10).

α-Naphthyl-carbamidsäureester des l-Methylpropenylcarbinols $C_{16}H_{17}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH{:}CH \cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 130° (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* 81, 706). $[\alpha]_D^{25}$: +9,2° (absol. Alkohol; c = 2,5).

α-Naphthyl-carbamidsäure-β-hexenylester, α-Naphthyl-carbamidsäureester des γ-Propylallylalkohols $C_{17}H_{19}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. F: 76° (BOUIS, *A. ch.* [10] **9**, 427).

α-Naphthyl-carbamidsäure-γ-hexenylester, α-Naphthyl-carbamidsäureester des „Blätteralkohols" $C_{17}H_{19}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH \cdot C_2H_5$ (E I 525). Krystalle (aus Petroläther). F: 80° (VAN ROMBURGH, *Versl. Akad. Amsterdam* **28**, 84; *C.* **1920** I, 83).

α-Naphthyl-carbamidsäure-cyclohexylester $C_{17}H_{19}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_{11}$ (E I 525). Krystalle (aus Ligroin). F: 128—129° (BICKEL, FRENCH, *Am. Soc.* 48, 749).

α-Naphthyl-carbamidsäureester des dl-trans-1-Methyl-cyclohexanols-(2) (E II 6, 18) $C_{18}H_{21}O_2N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_{10}\cdot CH_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol), Krystalle (aus Ligroin). F: 156—157° (v. AUWERS, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* 62, 129; *C.* 1927 II, 1564), 154—155° (BICKEL, FRENCH, *Am. Soc.* 48, 749).

α-Naphthyl-carbamidsäureester des dl-trans-1-Methyl-cyclohexanols-(3) $C_{18}H_{21}O_2N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_{10}\cdot CH_3$ [1]). Krystallpulver (aus Schwerbenzin). F: 128,5—129,5° (v. AUWERS, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* 62, 132; *C.* 1927 II, 1564).

α-Naphthyl-carbamidsäureester eines 1-Methyl-cyclohexanols-(3) von unbekannter sterischer Zugehörigkeit $C_{18}H_{21}O_2N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_{10}\cdot CH_3$. Krystalle (aus Ligroin). F: 122° (BICKEL, FRENCH, *Am. Soc.* 48, 749). Leicht löslich in heißem Ligroin.

α-Naphthyl-carbamidsäureester des trans-1-Methyl-cyclohexanols-(4) (E II 6, 23) $C_{18}H_{21}O_2N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_{10}\cdot CH_3$. Krystalle (aus Ligroin). F: 159—160° (BICKEL, FRENCH, *Am. Soc.* 48, 749), 156,5—157,5° (UNGNADE, MCLAREN, *Am. Soc.* 66 [1944], 121).

α-Naphthyl-carbamidsäureester des d-2-Methyl-hepten-(2)-ols-(6) $C_{19}H_{23}O_2N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 64—66° (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* 83, 181). $[\alpha]_D^{22}$: +32,8° (Alkohol; c = 2,4).

α-Naphthyl-carbamidsäure-l-menthylester $C_{21}H_{27}O_2N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$ (E I 525). F: 126° (ZEITSCHEL, SCHMIDT, *B.* 59, 2302), 119° (BICKEL, FRENCH, *Am. Soc.* 48, 749).

α-Naphthyl-carbamidsäure-d-neomenthylester $C_{21}H_{27}O_2N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. Nadeln. F: 126° (ZEITSCHEL, SCHMIDT, *B.* 59, 2303).

α-Naphthyl-carbamidsäure-dl-neomenthylester $C_{21}H_{27}O_2N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. Nadeln. F: 132° (ZEITSCHEL, SCHMIDT, *B.* 59, 2304).

α-Naphthyl-carbamidsäureester des linksdrehenden p-Menthen-(1)-ols-(4) (Terpinenols-(4)) (E II 6, 66) $C_{21}H_{25}O_2N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$ [2]). F: 105° (SCHIMMEL & Co., *Ber. Schimmel* 1928, 46; *C.* 1928 II, 2077).

α-Naphthyl-carbamidsäure-bornylester $C_{21}H_{25}O_2N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$ (vgl. E I 526). Für das Derivat eines Borneols von unbekanntem optischem Verhalten geben BICKEL, FRENCH (*Am. Soc.* 48, 749) den Schmelzpunkt 127° an.

α-Naphthyl-carbamidsäure-isobornylester $C_{21}H_{25}O_2N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$ (E I 526). Krystalle (aus Ligroin). F: 130° (BICKEL, FRENCH, *Am. Soc.* 48, 749).

α-Naphthyl-carbamidsäureester des Dihydroelemols (E II 6, 99) $C_{26}H_{35}O_2N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{15}H_{27}$. Krystalle (aus Essigester). F: 108° (RUZICKA, VAN VEEN, *A.* 476, 90).

α-Naphthyl-carbamidsäureester des linksdrehenden Pinocarveols (E II 6, 104) $C_{21}H_{23}O_2N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{15}$. Prismen (aus Petroläther). F: 95° (SCHMIDT, *B.* 62, 2947).

α-Naphthyl-carbamidsäureester des Cubebols (E II 6, 112) $C_{26}H_{33}O_2N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{15}H_{25}$. Nadeln (aus Alkohol). F: 197—198,5° (HENDERSON, ROBERTSON, *Soc.* 1926, 2815).

α-Naphthyl-carbamidsäure-phenylester $C_{17}H_{13}O_2N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_5$ (E I 526). F: 132—133° (FRENCH, WIRTEL, *Am. Soc.* 48, 1737). Leicht löslich in heißem Ligroin.

α-Naphthyl-carbamidsäure-[2-chlor-phenylester] $C_{17}H_{12}O_2NCl = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Chlor-phenol mit α-Naphthylisocyanat bei Gegenwart von äther. Trimethyl- oder Triäthylamin-Lösung (FRENCH, WIRTEL, *Am. Soc.* 48, 1737, 1738). — Krystalle (aus Ligroin). F: 120°.

α-Naphthyl-carbamidsäure-[3-chlor-phenylester] $C_{17}H_{12}O_2NCl = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (FRENCH, WIRTEL, *Am. Soc.* 48, 1738). — Krystalle (aus Ligroin). F: 157—158°.

α-Naphthyl-carbamidsäure-[4-chlor-phenylester] $C_{17}H_{12}O_2NCl = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 4-Chlor-phenol und α-Naphthylisocyanat (FRENCH, WIRTEL, *Am. Soc.* 48, 1738). — Krystalle (aus Ligroin). F: 165—166°.

α-Naphthyl-carbamidsäure-[2-brom-phenylester] $C_{17}H_{12}O_2NBr = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_4Br$. *B.* Analog dem 2-Chlor-phenylester (FRENCH, WIRTEL, *Am. Soc.* 48, 1738). — Krystalle (aus Ligroin). F: 128—129°.

α-Naphthyl-carbamidsäure-[4-brom-phenylester] $C_{17}H_{12}O_2NBr = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_4Br$. *B.* Analog dem 2-Chlor-phenylester (FRENCH, WIRTEL, *Am. Soc.* 48, 1738). — Krystalle (aus Ligroin). F: 168—169°.

[1]) Die sterische Einheitlichkeit ist fraglich; vgl. den entsprechenden Carbanilsäureester, S. 186.

[2]) Derivat der rechtsdrehenden Form s. E I 525.

α-Naphthyl-carbamidsäure-[2.4.6-tribrom-phenylester] $C_{17}H_{10}O_2NBr_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Br_3$. *B.* Analog dem 2-Chlor-phenylester (S. 689) (FRENCH, WIRTEL, *Am. Soc.* 48, 1738). — Krystalle (aus Ligroin). F: 153°.

α-Naphthyl-carbamidsäure-[2-nitro-phenylester] $C_{17}H_{12}O_4N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Analog dem 2-Chlor-phenylester (S. 689) (FRENCH, WIRTEL, *Am. Soc.* 48, 1738). — Krystalle (aus Ligroin). F: 112—113°.

α-Naphthyl-carbamidsäure-[3-nitro-phenylester] $C_{17}H_{12}O_4N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Nitro-phenol und α-Naphthylisocyanat (FRENCH, WIRTEL, *Am. Soc.* 48, 1738). — Krystalle (aus Ligroin). F: 167°.

α-Naphthyl-carbamidsäure-[4-nitro-phenylester] $C_{17}H_{12}O_4N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Krystalle (aus Ligroin). F: 150—151° (FRENCH, WIRTEL, *Am. Soc.* 48, 1738).

α-Naphthyl-carbamidsäure-o-tolylester $C_{18}H_{15}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Ligroin). F: 141—142° (FRENCH, WIRTEL, *Am. Soc.* 48, 1737).

α-Naphthyl-carbamidsäure-m-tolylester $C_{18}H_{15}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (E I 526). Krystalle (aus Ligroin). F: 127—128° (FRENCH, WIRTEL, *Am. Soc.* 48, 1738).

α-Naphthyl-carbamidsäure-[4-chlor-3-methyl-phenylester] $C_{18}H_{14}O_2NCl = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Cl \cdot CH_3$. *B.* Analog dem 2-Chlor-phenylester (S. 689) (FRENCH, WIRTEL, *Am. Soc.* 48, 1738). — Krystalle (aus Ligroin). F: 153—154°.

α-Naphthyl-carbamidsäure-p-tolylester $C_{18}H_{15}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (E I 526). Krystalle (aus Ligroin). F: 146° (FRENCH, WIRTEL, *Am. Soc.* 48, 1738).

α-Naphthyl-carbamidsäure-benzylester $C_{18}H_{15}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol), Krystalle (aus Ligroin). F: 134,5° (BICKEL, FRENCH, *Am. Soc.* 48, 749), 133,5° (NEUBERG, OHLE, *Bio. Z.* 128, 617).

α-Naphthyl-carbamidsäure-dl-α-phenäthylester $C_{19}H_{17}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Ligroin). F: 106° (BICKEL, FRENCH, *Am. Soc.* 48, 749).

α-Naphthyl-carbamidsäure-β-phenäthylester $C_{19}H_{17}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Ligroin). F: 119° (BICKEL, FRENCH, *Am. Soc.* 48, 749).

α-Naphthyl-carbamidsäure-[3.4-dimethyl-phenylester] $C_{19}H_{17}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Analog dem 2-Chlor-phenylester (S. 689) (FRENCH, WIRTEL, *Am. Soc.* 48, 1738). — Krystalle (aus Ligroin). F: 141—142°.

α-Naphthyl-carbamidsäure-[2.4-dimethyl-phenylester] $C_{19}H_{17}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Analog dem 2-Chlor-phenylester (S. 689) (FRENCH, WIRTEL, *Am. Soc.* 48, 1738). — Krystalle (aus Ligroin). F: 134—135°.

α-Naphthyl-carbamidsäure-[2.5-dimethyl-phenylester] $C_{19}H_{17}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Analog dem 2-Chlor-phenylester (S. 689) (FRENCH, WIRTEL, *Am. Soc.* 48, 1738). — Krystalle (aus Ligroin). F: 172—173°. Leicht löslich in heißem Ligroin.

α-Naphthyl-carbamidsäure-[3-methyl-benzylester] $C_{19}H_{17}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Ligroin). F: 116° (BICKEL, FRENCH, *Am. Soc.* 48, 749).

α-Naphthyl-carbamidsäure-[α-phenyl-propylester] $C_{20}H_{19}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Ligroin). F: 102° (BICKEL, FRENCH, *Am. Soc.* 48, 749).

α-Naphthyl-carbamidsäure-carvacrylester $C_{21}H_{21}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. Das E I 526 beschriebene Präparat von NEUBERG, HIRSCHBERG (*Bio. Z.* 27, 343) war vermutlich N.N'-Di-α-naphthyl-harnstoff; α-Naphthyl-carbamidsäure-carvacrylester schmilzt bei 104° (JANNKE, *J. am. pharm. Assoc.* 28, 362; *C.* 1939 II, 3406); die bei 119° bzw. 116° schmelzenden Präparate von SHERK (*Am. J. Pharm.* 93, 121; *C.* 1921 III, 218) und FRENCH, WIRTEL (*Am. Soc.* 48, 1738) enthielten wahrscheinlich etwas N.N'-Di-α-naphthyl-harnstoff (J.). Löst sich bei 22,5° in 9,2 Tln. Äthylenchlorid (J.).

α-Naphthyl-carbamidsäure-thymylester $C_{21}H_{21}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. Krystalle (aus Ligroin), Nadeln (aus Alkohol). F: 156—157° (SHERK, *Am. J. Pharm.* 93, 120; *C.* 1921 III, 218), 160° (FRENCH, WIRTEL, *Am. Soc.* 48, 1738), 163—164° (JANNKE, *J. am. pharm. Assoc.* 28, 361; *C.* 1939 II, 3406). Löst sich bei 22,5° in 26,4 Tln. Äthylenchlorid (J.).

α-Naphthyl-carbamidsäure-cinnamylester $C_{20}H_{17}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ (E I 526). F: 114° (BICKEL, FRENCH, *Am. Soc.* 48, 749).

α-Naphthyl-carbamidsäure-α-naphthylester $C_{21}H_{15}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erwärmen von α-Naphthol mit α-Naphthylisocyanat bei Gegenwart von wenig äther. Trimethyl- oder Triäthylamin-Lösung (FRENCH, WIRTEL, *Am. Soc.* 48, 1738). — Krystalle (aus Ligroin). F: 152°.

α-Naphthyl-carbamidsäure-β-naphthylester $C_{21}H_{15}O_2N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (FRENCH, WIRTEL, *Am. Soc.* 48, 1738). — Krystalle (aus Ligroin). F: 156—157°. Leicht löslich in heißem Ligroin.

α-Naphthyl-carbamidsäure-[1-nitro-naphthyl-(2)-ester] $C_{21}H_{14}O_4N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_6\cdot NO_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen; wird nur in geringer Menge erhalten (FRENCH, WIRTEL, *Am. Soc.* 48, 1738, 1739). — Krystalle (aus Ligroin). F: 128—129°.

α-Naphthyl-carbamidsäure-benzhydrylester $C_{24}H_{19}O_2N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(C_6H_5)_2$. Krystalle (aus Ligroin). F: 135—136° (BICKEL, FRENCH, *Am. Soc.* 48, 749).

α-Naphthyl-carbamidsäure-[2.6-dibenzyl-phenylester] $C_{31}H_{25}O_2N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_3(CH_2\cdot C_6H_5)_2$. F: 165—166° (SHORT, STEWART, *Soc.* **1929**, 555).

α-Naphthyl-carbamidsäure-[2.4-dibenzyl-phenylester] $C_{31}H_{25}O_2N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_3(CH_2\cdot C_6H_5)_2$. Hellgelbe Krystalle (aus Ligroin). F: 143—144° (SHORT, STEWART, *Soc.* **1929**, 557).

α-Naphthyl-carbamidsäure-[β-oxy-äthylester], Mono-α-naphthylcarbamidsäureester des Äthylenglykols $C_{13}H_{13}O_3N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. F: 102—103° (JONES, BURNS, *Am. Soc.* 47, 2973).

Bis-α-naphthylcarbamidsäureester des Äthylenglykols $C_{24}H_{20}O_4N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. Krystalle (aus Alkohol). F: 176° (BICKEL, FRENCH, *Am. Soc.* 48, 749, 750). Leicht löslich in heißem Ligroin.

Bis-α-naphthylcarbamidsäureester des Trimethylenglykols $C_{25}H_{22}O_4N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot [CH_2]_3\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. Krystalle (aus Ligroin). F: 164° (BICKEL, FRENCH, *Am. Soc.* 48, 749).

Bis-α-naphthylcarbamidsäureester des Tetramethylenglykols $C_{26}H_{24}O_4N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot [CH_2]_4\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. Nadeln (aus Butylalkohol), Krystalle (aus Xylol). F: 198° (BENNETT, HEATHCOAT, *Soc.* **1929**, 272), 198,5—199° (KIRNER, RICHTER, *Am. Soc.* 51, 2505).

Bis-α-naphthylcarbamidsäureester des Pentamethylenglykols $C_{27}H_{26}O_4N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot [CH_2]_5\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. Mikroskopische Tafeln. F: 147° (BENNETT, HEATHCOAT, *Soc.* **1929**, 273).

Bis-α-naphthylcarbamidsäureester des rechtsdrehenden Hexandiols-(1.2) $C_{28}H_{28}O_4N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_7)\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 172° bis 174° (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* 79, 484; vgl. L., H., *J. biol. Chem.* 83, 587). $[\alpha]_D^{23}$: —10,1° (Eisessig; c = 2,5) (L., H., *J. biol. Chem.* 79, 484).

Bis-α-naphthylcarbamidsäureester des Heptandiols-(1.4) $C_{29}H_{30}O_4N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot [CH_2]_3\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. Krystalle (aus Ligroin). F: 81—82° (BRAY, ADAMS, *Am. Soc.* 49, 2105).

α-Naphthyl-carbamidsäure-[2-methoxy-phenylester], α-Naphthylcarbamidsäureester des Guajacols $C_{18}H_{15}O_3N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Krystalle (aus Ligroin oder Alkohol). F: 118° (FRENCH, WIRTEL, *Am. Soc.* 48, 1738), 116—117° (WINKELBLECH, *J. am. pharm. Assoc.* 13, 621; *C.* **1924** II, 2838).

α-Naphthyl-carbamidsäure-[3-methoxy-phenylester], α-Naphthyl-carbamidsäureester des Resorcin-monomethyläthers $C_{18}H_{15}O_3N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Resorcin-monomethyläther mit α-Naphthylisocyanat bei Gegenwart von wenig äther. Trimethyl- oder Triäthylamin-Lösung (FRENCH, WIRTEL, *Am. Soc.* 48, 1738). — Krystalle (aus Ligroin). F: 128—129°.

Bis-α-naphthylcarbamidsäureester des Orcins $C_{29}H_{22}O_4N_2 = (C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung; wird nur in geringer Menge erhalten (FRENCH, WIRTEL, *Am. Soc.* 48, 1738). — Krystalle (aus Ligroin). F: 160°.

α-Naphthyl-carbamidsäure-[2-methoxy-benzylester] $C_{19}H_{17}O_3N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Krystalle (aus Ligroin). F: 135—136° (BICKEL, FRENCH, *Am. Soc.* 48, 749).

Mono-α-naphthylcarbamidsäureester des Thymohydrochinons (Hydrothymochinons) $C_{21}H_{21}O_3N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Neben dem Bis-α-naphthylcarbamidsäureester und N.N'-Di-α-naphthyl-harnstoff beim Kochen von Thymohydrochinon (E II **6**, 901) mit α-Naphthylisocyanat in Benzin (SHERK, *Am. J. Pharm.* 93, 122; *C.* **1921** III, 218; JANNKE, *J. am. pharm. Assoc.* 28, 362; *C.* **1939** II, 3406). — Krystalle (aus Alkohol). F: 147—148° (SH.), 135° (J.).

Bis-α-naphthylcarbamidsäureester des Hydrothymochinons $C_{32}H_{28}O_4N_2 = (C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Alkohol). F: 235° (unter geringer Zersetzung) (JANNKE, *J. am. pharm. Assoc.* 28, 362; *C.* **1939** II, 3406).

α-Naphthylcarbamidsäureester des Isoeugenols $C_{21}H_{19}O_3N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH:CH\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Isoeugenol mit α-Naphthylisocyanat bei Gegenwart von wenig äther. Trimethyl- oder Triäthylamin-Lösung (FRENCH, WIRTEL, *Am. Soc.* 48, 1738). — Krystalle (aus Ligroin). F: 149—150°.

α-Naphthylcarbamidsäureester des Eugenols $C_{21}H_{19}O_3N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. Krystalle (aus Ligroin). F: 122° (FRENCH, WIRTEL, *Am. Soc.* 48, 1738).

Tris-α-naphthylcarbamidsäureester des Glycerins $C_{36}H_{29}O_6N_3 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_2\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_7)_2$ (E I 526). Krystalle (aus Alkohol). F: 191—192° (BICKEL, FRENCH, *Am. Soc.* 48, 749). Leicht löslich in heißem Ligroin.

α-Naphthylcarbamidsäureester des Dicarbomethoxy-protocatechualkohols $C_{22}H_{19}O_8N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. Prismen (aus Essigsäure). F: 103—104° (ROSENMUND, BOEHM, *Ar.* **1926**, 458). Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton und Essigester, löslich in kaltem Alkohol und Äther, unlöslich in Petroläther und Wasser.

α-Naphthylcarbamidsäureester des Tricarbomethoxy-gallusalkohols $C_{24}H_{21}O_{11}N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_2(O\cdot CO_2\cdot CH_3)_3$. Nadeln (aus Essigsäure). F: 131—132° (ROSENMUND, BOEHM, *Ar.* **1926**, 454). Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Alkohol und Essigester, löslich in Äther, unlöslich in Petroläther und Wasser.

α-Naphthylcarbamidsäureester des Tricarbäthoxy-gallusalkohols $C_{27}H_{27}O_{11}N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_2(O\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 87—88° (ROSENMUND, BOEHM, *Ar.* **1926**, 455). Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, unlöslich in Petroläther und Wasser.

α-Naphthyl-carbamidsäure-desylester, α-Naphthylcarbamidsäureester des dl-Benzoins $C_{25}H_{19}O_3N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Ligroin). F: 140° (BICKEL, FRENCH, *Am. Soc.* 48, 749).

N-Methyl-N′-α-naphthyl-harnstoff $C_{12}H_{12}ON_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Naphthylisocyanat und 30%iger wäßriger Methylamin-Lösung bei Raumtemperatur (FRENCH, WIRTEL, *Am. Soc.* 48, 1738). — Krystalle (aus Alkohol). F: 196—197°. Schwer löslich in heißem Ligroin.

N.N-Dimethyl-N′-α-naphthyl-harnstoff $C_{13}H_{14}ON_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (FRENCH, WIRTEL, *Am. Soc.* 48, 1738). — Krystalle (aus Ligroin). F: 158—159°.

N-Äthyl-N′-α-naphthyl-harnstoff $C_{13}H_{14}ON_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (FRENCH, WIRTEL, *Am. Soc.* 48, 1738). — Krystalle (aus Ligroin). F: 199—200°.

N.N-Diäthyl-N′-α-naphthyl-harnstoff $C_{15}H_{18}ON_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (FRENCH, WIRTEL, *Am. Soc.* 48, 1738). — Krystalle (aus Ligroin). F: 127—128°.

N.N-Dipropyl-N′-α-naphthyl-harnstoff $C_{17}H_{22}ON_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus α-Naphthylisocyanat und Dipropylamin bei Raumtemperatur (FRENCH, WIRTEL, *Am. Soc.* 48, 1738). — Krystalle (aus Ligroin). F: 92—93°.

N.N-Diisobutyl-N′-α-naphthyl-harnstoff $C_{19}H_{26}ON_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot N[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. Krystalle (aus Ligroin). F: 118—119° (FRENCH, WIRTEL, *Am. Soc.* 48, 1738).

N-Isoamyl-N′-α-naphthyl-harnstoff $C_{16}H_{20}ON_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_5H_{11}$. Krystalle (aus Ligroin). F: 131—132° (FRENCH, WIRTEL, *Am. Soc.* 48, 1738).

N.N-Diisoamyl-N′-α-naphthyl-harnstoff $C_{21}H_{30}ON_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot N(C_5H_{11})_2$. Krystalle. F: 94—95° (FRENCH, WIRTEL, *Am. Soc.* 48, 1738).

N-[δ-Methyl-hexyl]-N′-α-naphthyl-harnstoff $C_{18}H_{24}ON_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot [CH_2]_3\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. Aus Alkohol durch Wasser gefällt. F: 110° (DEWAEL, WECKERING, *Bl. Soc. chim. Belg.* **33**, 503; *C.* **1925** I, 359). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln außer Alkohol.

N-[4-Jod-2-methyl-phenyl]-N′-α-naphthyl-harnstoff $C_{18}H_{15}ON_2I = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3I\cdot CH_3$. Graues Pulver (aus Alkohol). F: 214° (korr.) (HANN, BERLINER, *Am. Soc.* **47**, 1711). Löslich in Alkohol.

N-Benzyl-N′-α-naphthyl-harnstoff $C_{18}H_{16}ON_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Naphthylamin und 10%iger wäßriger Benzylamin-Lösung bei Raumtemperatur (FRENCH, WIRTEL, *Am. Soc.* 48, 1738). — Krystalle (aus Ligroin). F: 202—203°.

N.N′-Di-α-naphthyl-harnstoff $C_{21}H_{16}ON_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_7$ (H 1238; E I 526). *B.* Aus α-Naphthylamin und Harnstoff (vgl. H 1238; E I 526) in siedender wäßriger Lösung (DAVIS, *Pr. nation. Acad. USA.* **11** [1925], 69) oder beim Erhitzen auf 160° (D., UNDERWOOD, *Am. Soc.* **44**, 2601). Als Hauptprodukt beim Erhitzen von Acetessigester mit 2 Mol α-Naphthyl-

amin auf 150—170° (GIBSON, Mitarb., Soc. 1926, 2254). Beim Kochen von α-Naphthylisocyanat mit Wasser (BRADY, RIDGE, Soc. 123, 2169 Anm.). — Krystalle (aus Nitrobenzol oder Pyridin). F: 284° (B., R.), 289° (JANNKE, J. am. pharm. Assoc. 28, 360; C. 1939 II, 3406), 293° (GUHA, CHAKRABORTY, J. indian chem. Soc. 6, 110; C. 1929 I, 2781).

N-α-Naphthyl-N'-acetyl-harnstoff $C_{13}H_{12}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 1239). *B.* Bei kurzem Erwärmen von Acetamid mit α-Naphthylisocyanat (FRENCH, WIRTEL, Am. Soc. 48, 1737, 1738). — Krystalle (aus Ligroin). F: 211—212°.

N-Phenyl-N'-α-naphthyl-N-acetyl-harnstoff $C_{19}H_{16}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von Acetanilid mit α-Naphthylisocyanat (FRENCH, WIRTEL, Am. Soc. 48, 1737, 1738). — Krystalle (aus Ligroin). F: 116—117°.

Allophansäure-α-naphthylamid, 1-α-Naphthyl-biuret $C_{12}H_{11}O_2N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (H 1239). *B.* Beim Erwärmen von α-Naphthylamin mit 1-Nitro-biuret und Wasser (DAVIS, BLANCHARD, Am. Soc. 51, 1804). — F: 217,3—217,6°.

[α-Naphthylaminoformyl]-glycin, δ-[α-Naphthyl]-hydantoinsäure $C_{13}H_{12}O_3N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 1239). *B.* Bei der Spaltung von [α-Naphthylaminoformyl]-diglycyl-glycin mit 1 n-Natronlauge bei 37° (ABDERHALDEN, FLEISCHMANN, Fermentf. 10 [1929], 209). — F: 191—192°.

[α-Naphthylaminoformyl]-diglycyl-glycin $C_{17}H_{18}O_5N_4 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Diglycylglycin und α-Naphthylisocyanat in verd. Natronlauge unter guter Kühlung (ABDERHALDEN, FLEISCHMANN, Fermentf. 10, 198; C. 1929 I, 2317). — Nadeln (aus Alkohol). Verfärbt sich bei 225° und zersetzt sich bei 238°. Schwer löslich in heißem Alkohol, leichter in heißem Eisessig. — Wird durch 1 n-Natronlauge bei 37° unter Bildung von [α-Naphthylaminoformyl]-glycin gespalten.

β-[ω-(α-Naphthyl)-ureido]-n-valeriansäure $C_{16}H_{18}O_3N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Amino-n-valeriansäure und α-Naphthylisocyanat in alkal. Lösung (ANZIEGIN, GULEWITSCH, H. 158, 39). — Tafeln und Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 145—146°. Wird beim Reiben elektrisch. 100 g Wasser lösen bei 25° 0,016—0,018 g.

γ-[ω-(α-Naphthyl)-ureido]-n-valeriansäure $C_{16}H_{18}O_3N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (ANZIEGIN, GULEWITSCH, H. 158, 41). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). F: 156°.

Inaktive α-[ω-(α-Naphthyl)-ureido]-methyläthylessigsäure, [α-Naphthylaminoformyl]-dl-isovalin $C_{16}H_{18}O_3N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (KURONO, Bio. Z. 134, 427). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 190°.

Inaktive α-[ω-(α-Naphthyl)-ureido]-α-methyl-n-valeriansäure, inaktive α-[ω-(α-Naphthyl)-ureido]-methylpropylessigsäure $C_{17}H_{20}O_3N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (KURONO, Bio. Z. 134, 435). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 191°. — Silber-, Kupfer- und Quecksilbersalz sind in Wasser unlöslich.

[α-Naphthylaminoformyl]-dl-leucyl-glycin $C_{19}H_{23}O_4N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 1240). Geschwindigkeit der Spaltung durch 1 n- und 0,1 n-Natronlauge bei 37°: ABDERHALDEN, MÖLLER, H. 176, 213.

[α-Naphthylaminoformyl]-l-methionin $C_{16}H_{18}O_3N_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Aus l-Methionin (E II 4, 938) und α-Naphthylisocyanat in alkal. Lösung (MUELLER, J. biol. Chem. 56, 162; ODAKE, Bio. Z. 161, 455; BARGER, COYNE, Biochem. J. 22, 1422). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 186° (unkorr.) (M.), 187° (unkorr.) (O.; B., C.). Löslich in Aceton und Alkohol, schwer löslich oder unlöslich in Wasser, unlöslich in Benzol, Chloroform und Äther (M.; O.).

[α-Naphthylaminoformyl]-dl-methionin $C_{16}H_{18}O_3N_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_3$. F: 181—182° (BARGER, COYNE, Biochem. J. 22, 1422).

β-[α-Naphthylaminoformyl-imino]-n-valeriansäure-äthylester $C_{18}H_{20}O_3N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot N{:}C(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Aceton). F. 135—136° (BRECKPOT, Bl. Soc. chim. Belg. 32, 396; C. 1924 I, 1364). Löslich in Äther.

α-Naphthyl-guanidin $C_{11}H_{11}N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C({:}NH) \cdot NH_2$. *B.* Aus α-Naphthylcyanamid (H 1240) durch Anlagerung von Ammoniak (KLINGNER, H. 155, 237). — Blättchen (aus Wasser). F: 129—130°. Löslich in Alkohol und Petroläther. — Nitrat $C_{11}H_{11}N_3 + HNO_3$. Prismen (aus Wasser). F: 196—197°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol.

N-Benzyl-N'-α-naphthyl-guanidin $C_{18}H_{17}N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C({:}NH) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus Benzylcyanamid und α-Naphthylamin oder aus α-Naphthyl-cyanamid und Benzylamin (KLINGNER, H. 155, 237). — Blättchen. F: 121°. Unlöslich in Wasser und Petrol-

äther, leicht löslich in Alkohol und Äther. — Gibt beim Erhitzen im Stickstoffstrom auf ca. 240° „Benzyl-di-α-naphthyl-dicarbimid" $C_{10}H_7 \cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_{10}H_7)}{N(CH_2 \cdot C_6H_5)}>C:NH$ (Syst. Nr. 3587), Benzylamin und andere Produkte; beim Erhitzen mit überschüssigem Benzylamin im Rohr auf 220° bis 230° entsteht außerdem N.N'-Dibenzyl-N''-α-naphthyl-guanidin (K., *H.* **155**, 232, 233). — $C_{18}H_{17}N_3 + HCl$. F: 197—198°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

N.N'-Dibenzyl-N''-α-naphthyl-guanidin $C_{25}H_{23}N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C(:N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Form. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Wasserhaltige Krystalle (aus verd. Alkohol). Gibt das Krystallwasser erst im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd ab. Schmilzt wasserhaltig bei 54—55° (KLINGNER, *H.* **155**, 232). Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Alkohol, ziemlich schwer in Petroläther. — $C_{25}H_{23}N_3 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 197—198° (K., *H.* **155**, 231).

N.N'-Di-α-naphthyl-guanidin $C_{21}H_{17}N_3 = (C_{10}H_7 \cdot NH)_2C:NH$ bzw. desmotrope Form (H 1241). *B.* Aus α-Naphthylamin und Bromcyan in Wasser bei 80—85° (NAUNTON, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 378 T; *C.* **1927** I, 368). — F: 197,5—198°. Verhalten als Vulkanisationsbeschleuniger: N.

α-Naphthylcarbamidsäure-Derivat des Acetonoxims $C_{14}H_{14}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Aus Acetonoxim und α-Naphthylisocyanat bei Raumtemperatur (FRENCH, WIRTEL, *Am. Soc.* **48**, 1738). — Krystalle (aus Ligroin). F: 68—69°.

α-Naphthylcarbamidsäure-Derivat des α-Benzaldoxims $C_{18}H_{14}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_5$, von BRADY, RIDGE (*Soc.* **123**, 2169) als α-Naphthylcarbamyl-benz-anti-aldoxim bezeichnet [1]). — *B.* Aus α-Benzaldoxim und α-Naphthylisocyanat in Äther (B., R.) oder ohne Lösungsmittel (FRENCH, WIRTEL, *Am. Soc.* **48**, 1738) bei Raumtemperatur. — Täfelchen (aus Aceton und Wasser), Krystalle (aus Ligroin). F: 149° (B., R., *Soc.* **123**, 2169; F., W.). — Liefert beim Erwärmen mit 2n-Natronlauge α-Benzaldoxim, N.N'-Di-α-naphthyl-harnstoff und α-Naphthylamin (B., R.).

α-Naphthylcarbamidsäure-Derivat des β-Benzaldoxims $C_{18}H_{14}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_5$, von BRADY, RIDGE (*Soc.* **123**, 2170) als α-Naphthylcarbamyl-benz-syn-aldoxim bezeichnet [1]). — *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (B., R.). — Mikroskopische Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 105° (Zers.). — Zersetzt sich bei mehrtägigem Aufbewahren, beim Kochen mit Benzol und beim Erwärmen mit 2n-Natronlauge unter Bildung von Benzonitril (bzw. Benzoesäure), N.N'-Di-α-naphthyl-harnstoff und α-Naphthylamin.

α-Naphthylcarbamidsäure-Derivat des 3-Nitro-α-benzaldoxims $C_{18}H_{13}O_4N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, von BRADY, RIDGE (*Soc.* **123**, 2172) als α-Naphthylcarbamyl-3-nitro-benz-anti-aldoxim bezeichnet [1]). — Gelbliche Nadeln (aus Aceton und Wasser). Sintert bei 168° und verkohlt bei ca. 206° (B., R., *Soc.* **123**, 2172). — Gibt beim Erwärmen mit 2n-Natronlauge 3-Nitro-α-benzaldoxim und N.N'-Di-α-naphthyl-harnstoff.

α-Naphthylcarbamidsäure-Derivat des 3-Nitro-β-benzaldoxims $C_{18}H_{13}O_4N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, von BRADY, RIDGE (*Soc.* **123**, 2172) als α-Naphthylcarbamyl-3-nitro-benz-syn-aldoxim bezeichnet [1]). — Gelbe Nadeln. F: 109° (Zers.) (B., R., *Soc.* **123**, 2172). — Zersetzt sich etwas beim Kochen mit Benzol. Gibt bei längerem Aufbewahren 3-Nitro-benzonitril und N.N'-Di-α-naphthyl-harnstoff, beim Erwärmen mit Natronlauge 3-Nitro-benzoesäure, N.N'-Di-α-naphthyl-harnstoff und α-Naphthylamin.

α-Naphthylcarbamidsäure-Derivat des 4-Nitro-α-benzaldoxims $C_{18}H_{13}O_4N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, von BRADY, RIDGE (*Soc.* **123**, 2172) als α-Naphthylcarbamyl-4-nitro-benz-anti-aldoxim bezeichnet [1]). — Gelbe Krystallfäden (aus Xylol). Sintert bei 197° und schmilzt bei 222° (B., R., *Soc.* **123**, 2172). — Gibt beim Erwärmen mit 2n-Natronlauge 4-Nitro-α-benzaldoxim, N.N'-Di-α-naphthyl-harnstoff und α-Naphthylamin.

α-Naphthylcarbamidsäure-Derivat des 4-Nitro-β-benzaldoxims $C_{18}H_{13}O_4N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, von BRADY, RIDGE (*Soc.* **123**, 2173) als α-Naphthylcarbamyl-4-nitro-benz-syn-aldoxim bezeichnet [1]). — Gelbliche Nadeln. Sintert bei 178°, verkohlt bei 210° (B., R., *Soc.* **123**, 2173). Läßt sich nicht umkrystallisieren. — Gibt beim Erwärmen mit 2n-Natronlauge 4-Nitro-benzoesäure, N.N'-Di-α-naphthyl-harnstoff und α-Naphthylamin.

α-Naphthylcarbamidsäure-Derivat des α-Zimtaldoxims, „α-Naphthylcarbamyl-α-zimtaldoxim" $C_{20}H_{16}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. Gelbliche Tafeln (aus Aceton und Wasser). F: 152° (Zers.) (BRADY, MCHUGH, *Soc.* **127**, 2426). — Gibt beim Erwärmen mit 2n-Natronlauge α-Zimtaldoxim, N.N'-Di-α-naphthyl-harnstoff und α-Naphthylamin.

[1]) Zur Konfiguration vgl. die bei α-Benzaldoxim (E II 7, 167) aufgeführte Literatur.

α-Naphthylcarbamidsäure-Derivat des β-Zimtaldoxims, „α-Naphthylcarbamyl-β-zimtaldoxim" $C_{20}H_{16}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Zimtaldoxim und α-Naphthylisocyanat in Äther (BRADY, McHUGH, *Soc.* **127**, 2426). — Scheidet sich aus der Reaktionslösung in dunkelgelben Tafeln vom Schmelzpunkt 125° (Zers.) aus, die beim Auflösen in Aceton und Fällen mit Wasser in farblose Tafeln vom gleichen Schmelzpunkt übergehen. — Beide Formen geben beim Erwärmen mit 2n-Natronlauge Zimtsäure, N.N'-Di-α-naphthyl-harnstoff und α-Naphthylamin.

α-Naphthylcarbamidsäure-Derivat des Benzophenonoxims $C_{24}H_{18}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:C(C_6H_5)_2$. Krystalle (aus Ligroin). F: 154—155° (FRENCH, WIRTEL, *Am. Soc.* **48**, 1738).

α-Naphthylcarbamidsäure-Derivat des 2-Methoxy-α-benzaldoxims $C_{19}H_{16}O_3N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$, von BRADY, RIDGE (*Soc.* **123**, 2173) als α-Naphthylcarbamyl-2-methoxy-benz-anti-aldoxim bezeichnet[1]). — Nadeln (aus Aceton und Wasser). F: 143° (Zers.) (B., R., *Soc.* **123**, 2173). — Wird am Licht gelb. Liefert beim Erwärmen mit 2n-Natronlauge 2-Methoxy-α-benzaldoxim, α-Naphthylamin und N.N'-Di-α-naphthyl-harnstoff.

α-Naphthylcarbamidsäure-Derivat des α-Anisaldoxims $C_{19}H_{16}O_3N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$, von BRADY, RIDGE (*Soc.* **123**, 2171) als α-Naphthylcarbamyl-4-methoxy-benz-anti-aldoxim bezeichnet[1]). — Tafeln (aus Aceton und Wasser). F: 160° (B., R., *Soc.* **123**, 2171). — Liefert beim Erwärmen mit 2n-Natronlauge α-Anisaldoxim und N.N'-Di-α-naphthyl-harnstoff.

α-Naphthylcarbamidsäure-Derivat des β-Anisaldoxims $C_{19}H_{16}O_3N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$, von BRADY, RIDGE (*Soc.* **123**, 2171) als α-Naphthylcarbamyl-4-methoxy-benz-syn-aldoxim bezeichnet[1]). — Mikroskopische Tafeln. F: 110° (Zers.) (B., R., *Soc.* **123**, 2171). — Zersetzt sich beim Aufbewahren und Umkrystallisieren. Liefert beim Erwärmen mit 2n-Natronlauge 4-Methoxy-benzonitril, α-Naphthylamin und N.N'-Di-α-naphthyl-harnstoff.

α-Naphthylcarbamidsäure-Derivat des α-Veratrumaldoxims $C_{20}H_{18}O_4N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$, von BRADY, RIDGE (*Soc.* **123**, 2173) als α-Naphthylcarbamyl-3.4-dimethoxy-benz-anti-aldoxim bezeichnet[1]). — Nadeln (aus Aceton und Wasser). F: 168° (Zers.) (B., R., *Soc.* **123**, 2173). — Färbt sich am Licht gelb. Liefert beim Erwärmen mit 2n-Natronlauge α-Veratrumaldoxim, α-Naphthylamin und N.N'-Di-α-naphthyl-harnstoff.

[d-Campher]-[4-(α-naphthyl)-semicarbazon] $C_{21}H_{25}ON_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N:C<^{H_2C}_{|}>C_8H_{14}$. *B.* Aus d-Campher-semicarbazon und α-Naphthylamin beim Erhitzen auf 200° oder beim Kochen in Chinolin (MORANI, *G.* **58**, 408). — Violettgraue Tafeln und Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 172,5°.

[dl-Campher]-[4-(α-naphthyl)-semicarbazon] $C_{21}H_{25}ON_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N:C<^{H_2C}_{|}>C_8H_{14}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MORANI, *G.* **58**, 409). — Hellrosa Krystalle (aus Alkohol). F: 179—180°.

Acetophenon-[4-(α-naphthyl)-semicarbazon] $C_{19}H_{17}ON_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (MORANI, *G.* **58**, 408). — Schwach violettgraue Krystalle (aus Alkohol). F: 208°.

4-[α-Naphthylaminoformyl]-thiosemicarbazid, 6-α-Naphthyl-2-thio-hydrazodicarbonamid $C_{12}H_{12}ON_4S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 213° (GUHA, CHAKRABORTY, *J. indian chem. Soc.* **6**, 109; *C.* **1929** I, 2781). — Gibt bei gelindem Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat N.N'-Di-α-naphthyl-harnstoff.

[α-Naphthylaminoformyl]-dithiocarbazinsäure-methylester, 4-α-Naphthyl-semicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-methylester $C_{13}H_{13}ON_3S_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CS_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Naphthylisocyanat und Dithiocarbazinsäure-methylester in Alkohol (GUHA, GUHA, *J. indian chem. Soc.* **4**, 171; *C.* **1927** II, 1704). — Krystalle (aus Alkohol). F: 202—203° (Zers.). Löslich in verd. Natronlauge. — Beim Kochen mit Acetanhydrid entsteht 3-Acetyl-5-methyl-mercapto-2-α-naphthylimino-1.3.4-oxdiazolin (Syst. Nr. 4577).

N-α-Naphthyl-N'-cyan-azidoformamidin, Dicyan-α-naphthylamidazid $C_{12}H_8N_6 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C(N_3):N \cdot CN$ bzw. $C_{10}H_7 \cdot N:C(N_3) \cdot NH \cdot CN$. *B.* Aus Dicyandiazid (E II **3**, 102) und α-Naphthylamin in Alkohol (HART, *Am. Soc.* **50**, 1929). — Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. — Zersetzt sich allmählich beim Erhitzen. Gibt beim Erhitzen mit konz. Natronlauge α-Naphthylamin und Natriumazid. — $NaC_{12}H_7N_6$. Nadeln. Schwer löslich.

[1]) Vgl. S. 694 Anm.

α-Naphthyl-thioharnstoff $C_{11}H_{10}N_2S = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$ (H 1241). *B.* Aus α-Naphthylsenföl und alkoh. Ammoniak (DYSON, HUNTER, *Chem. N.* **134**, 5; *C.* **1927** I, 1300). — F: 195° (D., H.). — Liefert bei der Einw. von Brom in Chloroform das Hydrotetrabromid des 2-Amino-[naphtho-1'.2':4.5-thiazols] (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 4281) (H., *Soc.* **1926**, 1400; **1930**, 127 Anm.; DESAI, H., KUREISHY, *Soc.* **1936**, 1669).

N, C·NH₂, S

N-Methyl-N'-α-naphthyl-thioharnstoff $C_{12}H_{12}N_2S = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Naphthylsenföl und Methylamin in Alkohol (DYSON, HUNTER, *R.* **45**, 422; *Chem. N.* **134**, 5; *C.* **1927** I, 1300). — Tafeln (aus Alkohol). F: 198° (D., H., MORRIS, *Soc.* **1932**, 2283). — Liefert beim Kochen mit überschüssigem Brom in Chloroform und nachfolgenden Behandeln mit schwefliger Säure 2-Methylamino-[naphtho-1'.2':4.5-thiazol] (D., H., M.; vgl. D., H., SOYKA, *Soc.* **1926**, 2966).

N.N-Dimethyl-N'-α-naphthyl-thioharnstoff $C_{13}H_{14}N_2S = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Dimethylamin auf α-Naphthylsenföl in absol. Alkohol (HUNTER, STYLES, *Soc.* **1927**, 1211, 1213). — Prismen (aus absol. Alkohol). F: 162°.

N-Äthyl-N'-α-naphthyl-thioharnstoff $C_{13}H_{14}N_2S = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylsenföl und α-Naphthylamin in Alkohol (DYSON, HUNTER, *R.* **45**, 422). — Krystalle. F: 118°.

N-Propyl-N'-α-naphthyl-thioharnstoff $C_{14}H_{16}N_2S = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Propylsenföl und α-Naphthylamin in Alkohol (DYSON, HUNTER, SOYKA, *Soc.* **1926**, 2967) oder aus α-Naphthylsenföl und Propylamin in siedendem Alkohol (D., H., MORRIS, *Soc.* **1932**, 2283). — F: 101—102° (D., H., M.).

N-Butyl-N'-α-naphthyl-thioharnstoff $C_{15}H_{18}N_2S = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Aus Butylsenföl und α-Naphthylamin in Alkohol (DYSON, HUNTER, SOYKA, *Soc.* **1926**, 2967) oder aus α-Naphthylsenföl und Butylamin (D., H., MORRIS, *Soc.* **1932**, 2283). — Prismen (aus Alkohol). F: 100° (D., H., M.).

N-Isobutyl-N'-α-naphthyl-thioharnstoff $C_{15}H_{18}N_2S = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (DYSON, HUNTER, SOYKA, *Soc.* **1926**, 2967). — Nadeln (aus Alkohol). F: 106°.

N-Pentyl-N'-α-naphthyl-thioharnstoff, N-n-Amyl-N'-α-naphthyl-thioharnstoff $C_{16}H_{20}N_2S = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (DYSON, HUNTER, SOYKA, *Soc.* **1926**, 2968; D., H., MORRIS, *Soc.* **1932**, 2283). — Prismen (aus Alkohol). F: 103—104°.

N-Isoamyl-N'-α-naphthyl-thioharnstoff $C_{16}H_{20}N_2S = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_5H_{11}$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (DYSON, HUNTER, SOYKA, *Soc.* **1926**, 2968; D., H., MORRIS, *Soc.* **1932**, 2283). — Prismen (aus Alkohol). F: 95° (D., H., M.).

N-Hexyl-N'-α-naphthyl-thioharnstoff $C_{17}H_{22}N_2S = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (DYSON, HUNTER, SOYKA, *Soc.* **1926**, 2969). — Nadeln (aus Alkohol). F: 89°.

N-Heptyl-N'-α-naphthyl-thioharnstoff $C_{18}H_{24}N_2S = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot [CH_2]_6\cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (DYSON, HUNTER, SOYKA, *Soc.* **1926**, 2969; D., H., MORRIS, *Soc.* **1932**, 2283). — Nadeln (aus Alkohol). F: 65—66° (D., H., M.).

N-Allyl-N'-α-naphthyl-thioharnstoff $C_{14}H_{14}N_2S = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ (H 1241). Zur Bildung aus α-Naphthylamin und Allylsenföl vgl. MUDROVČIĆ, *Z. wiss. Phot.* **26**, 172 Anm. 2; *C.* **1929** I, 22. — Prismen. F: 142—143°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — Wirkung auf das Ausbleichen von Farbstoffen im Licht: M.

N-[4-Brom-phenyl]-N'-α-naphthyl-thioharnstoff $C_{17}H_{13}N_2BrS = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 4-Brom-phenylsenföl und α-Naphthylamin in Alkohol (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 1982). — Krystalle (aus Alkohol). F: 188°. — Liefert beim Erhitzen mit Äthylenbromid auf 110—130° 3-α-Naphthyl-thiazolidon-(2)-[4-brom-anil] (Syst. Nr. 4271) (D., Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 1987).

N.N'-Di-α-naphthyl-thioharnstoff $C_{21}H_{16}N_2S = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_{10}H_7$ (H 1242; E I 527). *B.* Aus α-Naphthylamin und Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Schwefeldichlorid (SNEDKER, *J. Soc. chem. Ind.* **44**, 76 T; *C.* **1925** I, 1707) oder in Gegenwart von Kaliumxanthogenat in siedendem Alkohol (GUGLIALMELLI, NOVELLI, *An. Asoc. quim. arg.* **18**, 255; *C.* **1926** II, 21). Über den Einfluß verschiedener Alkohole auf die Bildung aus α-Naphthylamin und Schwefelkohlenstoff vgl. MARANGONI, LAMORT, *C.* **1929** I, 503. — Verharzung beim Erhitzen auf 220—230°: HERZOG, *Öst. Chemiker-Ztg.* **24**, 78; *C.* **1921** IV, 360. Liefert bei Einw. von Brom in Chloroform, zuerst bei Raumtemperatur, dann auf dem Wasserbad, Hydroperbromide des 2-α-Naphthylamino-[naphtho-1'.2':4.5-thiazols] (HUNTER, *Soc.* **127**, 2272; **1930**, 127 Anm.). — Verhalten als Vulkanisationsbeschleuniger: NAUNTON, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 380 T; *C.* **1927** I, 368.

N-[β-Oxy-äthyl]-N-[4-brom-phenyl]-N'-α-naphthyl-thioharnstoff $C_{19}H_{17}ON_2BrS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot N(C_6H_4Br) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus N-[β-Oxy-äthyl]-4-brom-anilin und α-Naphthylsenföl in Alkohol oder ohne Lösungsmittel (DAINS, Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 1984). — F: 60°.

[α-Naphthylaminothioformyl]-hydrazin, 4-α-Naphthyl-thiosemicarbazid $C_{11}H_{11}N_3S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH_2$ (H 1243). *B.* Aus α-Naphthylsenföl und Hydrazinhydrat in Alkohol unter Kühlung (GUHA, RÂY, *Am. Soc.* **47**, 387). — Reagiert mit ω-Brom-acetophenon analog 4-Phenyl-thiosemicarbazid (S. 232) (BOSE, *J. indian chem. Soc.* **2**, 109; *C.* **1926** I, 1198).

Benzylidenaceton-[4-α-naphthyl-thiosemicarbazon] $C_{21}H_{19}N_3S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot N{:}C(CH_3) \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylidenaceton und 4-α-Naphthyl-thiosemicarbazid in siedendem Eisessig (BOSE, CHAUDHURY, *J. indian chem. Soc.* **4**, 87; *C.* **1927** II, 416). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 189°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Pyridin, schwerer in Alkohol und Eisessig.

Hydrazin-N.N'-bis-[thiocarbonsäure-α-naphthylamid], 1.6-Di-α-naphthyl-dithiohydrazodicarbonamid $C_{22}H_{18}N_4S_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus 2 Mol α-Naphthylsenföl und je 1 Mol Hydrazinsulfat und Natriumcarbonat in siedendem Alkohol (GUHA, *Am. Soc.* **45**, 1041). — Sintert von 235° an, schmilzt bei 265°.

N-Methyl-N-cyan-α-naphthylamin, Methyl-α-naphthyl-cyanamid $C_{12}H_{10}N_2 = C_{10}H_7 \cdot N(CH_3) \cdot CN$ (E I 527). Darstellung aus Dimethyl-α-naphthylamin und Bromcyan: CRESSMAN, *Org. Synth.* **27** [1947], 56. — Kp_3: 185—187°; Kp_1: 170—171°. — Färbt sich an der Luft nach einigen Tagen dunkelgrün.

Äthyl-α-naphthyl-carbamidsäure-chlorid $C_{13}H_{12}ONCl = C_{10}H_7 \cdot N(C_2H_5) \cdot COCl$. *B.* Beim Einleiten von Phosgen in eine Lösung von Äthyl-α-naphthylamin in Benzol, zuletzt bei Siedetemperatur (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **117**, 193). — Prismen (aus Alkohol). F: 73°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther und heißem Alkohol. — Scheidet beim Behandeln mit alkoh. Silbernitrat-Lösung unter Grünfärbung Silberchlorid ab.

Äthyl-α-naphthyl-carbamidsäure-azid $C_{13}H_{12}ON_4 = C_{10}H_7 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Aus Äthyl-α-naphthyl-carbamidsäurechlorid und Natriumazid in siedendem Alkohol (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **117**, 193). — Prismen (aus Alkohol). F: 100°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther und heißem Alkohol. — Verpufft schwach beim Erhitzen über freier Flamme. Liefert beim Kochen in Xylol 1-Äthyl-6.7-benzo-indazolon und geringe Mengen 1.5-Diäthyl-1.5-di-α-naphthyl-carbohydrazid (Syst. Nr. 2074).

Phenyl-α-naphthyl-carbamidsäure-chlorid $C_{17}H_{12}ONCl = C_{10}H_7 \cdot N(C_6H_5) \cdot COCl$. *B.* Aus Phenyl-α-naphthyl-amin und Phosgen in Gegenwart von Pyridin in Benzol + Toluol, zuletzt auf dem Wasserbad (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **117**, 195). — Blättchen und Nadeln (aus Alkohol). F: 102°. Kp_{18}: 245—250°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther und heißem Alkohol. — Reagiert langsam mit alkoh. Silbernitrat-Lösung unter Braunfärbung und Abscheidung von Silberchlorid.

Phenyl-α-naphthyl-carbamidsäure-azid $C_{17}H_{12}ON_4 = C_{10}H_7 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Aus dem Chlorid und Natriumazid in siedendem Alkohol (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **117**, 196). — Blättchen und Nadeln (aus Methanol). F: 79°; zersetzt sich bei ca. 140°, verpufft beim Erhitzen über freier Flamme. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther und Alkohol. — Liefert beim Kochen in Xylol 1-Phenyl-6.7-benzo-indazolon.

α-Naphthyl-thiobenzoyl-thiocarbamidsäure-O-äthylester $C_{20}H_{17}ONS_2 = C_{10}H_7 \cdot N(CS \cdot C_6H_5) \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Benzoesäure-α-naphthyl-imid-chlorid mit Kaliumäthylxanthogenat in Benzol (RIVIER, SCHALCH, *Helv.* **6**, 611). Beim Erwärmen von Thiobenzoesäure-α-naphthylamid mit Thiokohlensäure-O-äthylester-chlorid (E II **3**, 105) und Natriumäthylat-Lösung in Benzol oder Chloroform (R., SCH., *Helv.* **6**, 612). — Hellrote Prismen (aus Essigester + Alkohol). F: 142°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

α-Naphthyl-thiobenzoyl-thiocarbamidsäure-O-β-naphthylester $C_{28}H_{19}ONS_2 = C_{10}H_7 \cdot N(CS \cdot C_6H_5) \cdot CS \cdot O \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus Thiobenzoesäure-α-naphthylamid und Chlorthioameisensäure-O-β-naphthylester (E II **6**, 602) in Gegenwart von alkoh. Natronlauge in Benzol oder Chloroform (RIVIER, SCHALCH, *Helv.* **6**, 615). — Rote Krystalle. F: 133°.

α-Naphthylisocyanat $C_{11}H_7ON = C_{10}H_7 \cdot N{:}CO$ (H 1244). Liefert beim Kochen mit Wasser N.N'-Di-α-naphthyl-harnstoff (BRADY, RIDGE, *Soc.* **123**, 2169 Anm.). Gibt mit Dimethylketen bei Gegenwart von wenig Trimethylamin in Äther in Wasserstoff- oder Stickstoff-Atmosphäre eine Verbindung $(C_{34}H_{32}O_5N_2)_x$ (S. 698) (STAUDINGER, FELIX, GEIGER, *Helv.* **8**, 318). Reagiert mit Berylliumdimethyl in Äther unter Bildung von α-Acetnaphthalid (GILMAN, SCHULZE, *Soc.* **1927**, 2668). — Anwendung zur Identifizierung von Alkoholen: BICKEL, FRENCH, *Am. Soc.* **48**, 748; von Phenolen und acyclischen Aminen: FRENCH, WIRTEL, *Am. Soc.* **48**, 1736. Reinheitsprüfung: E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 389.

Verbindung $(C_{34}H_{32}O_5N_2)_x$. Mol.-Gew. in gefrierendem Benzol: ca. 4600, in siedendem Chloroform: ca. 2400. — *B.* Aus 2 Mol α-Naphthylisocyanat und 3 Mol Dimethylketen bei Gegenwart von wenig Trimethylamin in Äther in Wasserstoff- oder Stickstoff-Atmosphäre (STAUDINGER, FELIX, GEIGER, *Helv.* 8, 318). — Amorphes Pulver (aus Benzol + Alkohol oder Benzol). Sintert bei 215° und zersetzt sich bei ca. 250° unter Zerfall in die Ausgangsstoffe. Unlöslich in Petroläther, Äther und Alkohol, schwer löslich in Aceton und Essigester, leichter in Chloroform, leicht in Benzol und Toluol. — Gibt beim Behandeln mit Natriumäthylat-Lösung in Benzol α-Naphthyl-urethan, Dimethylmalonsäure-mono-α-naphthylamid, Isobuttersäure und Kohlendioxyd.

α-Naphthylisothiocyanat, α-Naphthylsenföl $C_{11}H_7NS = C_{10}H_7 \cdot N{:}CS$ (H 1244; E I 527). *B.* Beim Eintragen einer Lösung von α-Naphthylamin in Chloroform in eine Suspension von Thiocarbonylchlorid in Wasser (DYSON, HUNTER, *Chem. N.* 134, 4; *C.* 1927 I, 1300). — F: 59° (D., H.). — Entwickelt mit Natriumhypobromit-Lösung keinen Stickstoff (CORDIER, *M.* 47, 338).

f) Kupplungsprodukte aus α-Naphthylamin und Glykolsäure sowie weiteren Oxy-carbonsäuren.

α-Naphthylaminoessigsäure, N-α-Naphthyl-glycin $C_{12}H_{11}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 1245). Acetatseide, die mit einer wäßr. Lösung von N-α-Naphthyl-glycin behandelt wurde, färbt sich beim Diazotieren und Entwickeln mit Oxynaphthoesäure violettschwarz (I. G. Farbenind., D.R.P. 433848; *Frdl.* 15, 880).

Diglykolsäure-mono-α-naphthylamid $C_{14}H_{13}O_4N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Diglykolsäureanhydrid und α-Naphthylamin in Chloroform (ANSCHÜTZ, JAEGER, *B.* 55, 673). — Nadeln (aus Wasser). F: 165°.

dl-Milchsäure-α-naphthylamid $C_{13}H_{13}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot OH$ (H 1246). *B.* Beim Behandeln von Milchsäure-anhydrosulfit (E II 3, 208) mit α-Naphthylamin (BLAISE, MONTAGNE, *C. r.* 174, 1554). — F: 107°.

S-Aminoformyl-dl-thiomilchsäure-α-naphthylamid $C_{14}H_{14}O_2N_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot S \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der α-Rhodan-propionsäure (E II 3, 211) und α-Naphthylamin-hydrochlorid in Wasser (FREDGA, *J. pr.* [2] 123, 119). — Tafeln. F: 161° bis 162°.

2-Oxy-3-methyl-benzoesäure-α-naphthylamid, o-Kresotinsäure-α-naphthylamid $C_{18}H_{15}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$. *B.* Aus o-Kresotinsäure-chlorid und α-Naphthylamin bei Gegenwart von Natriumcarbonat in Wasser oder Toluol (RYBERG, *Textile Colorist* 51, 513; *C.* 1929 II, 2886). — F: 189°.

[3-Oxy-naphthoesäure-(2)]-α-naphthylamid, Naphthol AS-BO $C_{21}H_{15}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ (E I 528). Nadeln (aus Eisessig). F: 223° (ROWE, LEVIN, *J. Soc. Dyers Col.* 40 [1924], 227), 224° (BRASS, SOMMER, *B.* 61, 1001). Fluoresciert im ultravioletten Licht grünlichgelb (L. DISERENS, Die neuesten Fortschritte in der Anwendung der Farbstoffe, 2. Aufl., Bd. I [Basel 1946], S. 323). — Über Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen vgl. die bei Naphthol AS (S. 260) zitierte Literatur.

[7-Brom-3-oxy-naphthoesäure-(2)]-α-naphthylamid $C_{21}H_{14}O_2NBr$, Formel I. Krystalle (aus Eisessig). F: 237—238° (unkorr.) (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 396519; *C.* 1924 II, 2791; *Frdl.* 14, 1021).

I. Br·[Naphthalinring]·CO·NH·$C_{10}H_7$, ·OH

II. $[C_{10}H_7 \cdot NH \cdot OC$, OH, Naphthalinring $]_2 CH_2$

Chlormercapto-malonsäure-bis-α-naphthylamid $C_{23}H_{17}O_2N_2ClS = (C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO)_2CH \cdot SCl$. *B.* Aus Malonsäure-bis-α-naphthylamid und Schwefeldichlorid SCl_2 in Benzol (NAIK, JADHAV, *J. indian chem. Soc.* 3, 269; *C.* 1927 I, 1456). — Krystalle (aus Benzol). F: 145° (Zers.). Löslich in Eisessig, Aceton, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in Äther und Petroläther. — Färbt sich an der Luft blau.

4.4'-Methylen-bis-[3-oxy-naphthoesäure-(2)-α-naphthylamid] $C_{43}H_{30}O_4N_2$, Formel II. *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-α-naphthylamid und Formaldehyd in sehr verd. Natronlauge (BRASS, SOMMER, *B.* 61, 1001). — Hellgelbe Krystalle (aus Pyridin + Eisessig + Wasser). F: 268—269°. Sehr leicht löslich in Pyridin mit braunroter Farbe und grüner Fluorescenz, löslich in heißem Nitrobenzol, sehr schwer löslich oder unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln. Löst sich in konz. Schwefelsäure in der Kälte mit orangeroter, bei 50—60° mit roter Farbe.

[d-Gluconsäure]-α-naphthylamid $C_{16}H_{19}O_6N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen des Lactons der d-Gluconsäure mit α-Naphthylamin auf 150° (VAN WIJK, *R.* **40**, 241). — Krystalle (aus Alkohol). F: 178°. $[\alpha]_D^{20}$: +37,9° (Wasser; c = 0,6).

g) Kupplungsprodukte aus α-Naphthylamin und Oxo-carbonsäuren.

β-[α-Naphthylimino]-buttersäure-äthylester bzw. **β-[α-Naphthylamino]-crotonsäure-äthylester** $C_{16}H_{17}O_2N = C_{10}H_7 \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bzw. $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 1249). *B.* Beim Erwärmen von Acetessigester mit α-Naphthylamin und wenig Diäthylamin auf dem Wasserbad (GIBSON, Mitarb., *Soc.* **1926**, 2248, 2251). Wurde nach den Angaben von CONRAD, LIMPACH (*B.* **21**, 531; H 1249) nicht erhalten (G., Mitarb.).

Acetessigsäure-α-naphthylamid $C_{14}H_{13}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei längerem Erwärmen von α-Naphthylamin mit Acetessigester auf dem Wasserbad (GIBSON, Mitarb., *Soc.* **1926**, 2248). Bei $^1/_2$-stdg. Erwärmen von β-[α-Naphthylamino]-crotonsäure-α-naphthylamid (s. u.) mit 4%iger Salzsäure auf dem Wasserbad (G., Mitarb., *Soc.* **1926**, 2253). — Nadeln (aus Benzol). F: 107°. — Gibt bei wochenlangem Aufbewahren mit konz. Salzsäure 2-Oxy-4-methyl-7.8-benzo-chinolin (Syst. Nr. 3117).

β-[α-Naphthylimino]-buttersäure-α-naphthylamid bzw. **β-[α-Naphthylamino]-crotonsäure-α-naphthylamid** $C_{24}H_{20}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ bzw. $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C(CH_3):CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Man erhitzt 2 Mol α-Naphthylamin mit 1 Mol Acetessigester 24 Stdn. auf dem Wasserbad und anschließend 4 Stdn. auf 150—170° (GIBSON, Mitarb., *Soc.* **1926**, 2252). — Existiert in zwei Formen, die sich durch Umkrystallisieren beliebig ineinander umwandeln lassen. — a) Niedrigerschmelzende Form. Nadeln (aus Benzol). F: 144—145°. Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Umkrystallisieren aus Alkohol in die höherschmelzende Form über. — b) Höherschmelzende Form. Prismen (aus absol. Alkohol). F: 167—168°. Geht beim Umkrystallisieren aus Benzol in die niedrigerschmelzende Form über. — Gibt beim Erwärmen mit 4%iger Salzsäure Acetessigsäure-α-naphthylamid.

Lävulinsäure-α-naphthylamid $C_{15}H_{15}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von α-Naphthylamin auf 5-Oxo-2-methyl-4.5-dihydro-furan (Syst. Nr. 2460) oder auf γ-Acetoxy-γ-valerolacton (Syst. Nr. 2506) in Benzol (LUKEŠ, PRELOG, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 282, 285; *C.* **1929** II, 719). — Krystalle (aus Anisol). F: 105—106°.

4-Nitro-phenylbrenztraubensäure-äthylester-α-naphthylimid $C_{21}H_{18}O_4N_2 = C_{10}H_7 \cdot N:C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-phenylbrenztraubensäureäthylester mit α-Naphthylamin (WISLICENUS, SCHULTZ, *A.* **436**, 60). — Orangerote Blättchen (aus Alkohol). F: 113°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, etwas schwerer in Äther.

α-Naphthylimid des Indenoxalsäure-äthylesters $C_{23}H_{19}O_2N =$
$C_{10}H_7 \cdot N:C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{C_6H_4}}{>}CH_2$ oder $C_{10}H_7 \cdot N:C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot HC{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{C_6H_4}}{>}CH$. *B.* Beim Erhitzen von Indenoxalsäureäthylester (E II **10**, 510) mit α-Naphthylamin (WISLICENUS, HENTRICH, *A.* **436**, 22). — Rotbraune Krystalle. F: 127°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich leicht.

Disulfocyanessigsäure-α-naphthylamid $C_{13}H_{10}O_7N_2S_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot C(SO_3H)_2 \cdot CN$. *B.* Beim Behandeln von Cyanessigsäure-α-naphthylamid mit überschüssiger Chlorsulfonsäure in Chloroform (NAIK, AMIN, *J. indian chem. Soc.* **5**, 582, 583; *C.* **1929** I, 994). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). Verkohlt bei 270—280°.

Acetylmonothiomalonsäure-äthylester-α-naphthylamid $C_{17}H_{17}O_3NS =$
$C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Die Natriumverbindung entsteht bei der Einw. von α-Naphthylsenföl auf Natriumacetessigester in Äther (WORRALL, *Am. Soc.* **46**, 2836). — Prismen (aus wäßr. Alkohol). F: 82—84°. — Liefert bei der Verseifung mit kalter 10%iger Natronlauge Monothiomalonsäure-mono-α-naphthylamid.

h) Kupplungsprodukte aus α-Naphthylamin und acyclischen Oxy-aminen.

1-Amino-2-α-naphthylamino-äthan, N-α-Naphthyl-äthylendiamin $C_{12}H_{14}N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (H 1251). *B.* Beim Erwärmen von 1-Oxy-naphthoesäure-(2) mit Äthylendiamin und $NaHSO_3$-Lösung auf dem Wasserbad bis zur Beendigung der Kohlendioxyd-Entwicklung (I. G. Farbenind., D.R.P. 431167; *C.* **1926** II, 1195; *Frdl.* **15**, 306). — Flocken. — Hydrochlorid. Nadeln. F: ca. 200° (Zers.). Leicht löslich in Wasser.

1-Diäthylamino-2-α-naphthylamino-äthan, N.N-Diäthyl-N'-α-naphthyl-äthylendiamin $C_{16}H_{22}N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus α-Naphthylamin und Diäthyl-[β-chloräthyl]-amin (E II **4**, 618) in siedendem Benzol (I. G. Farbenind., D.R.P. 488945; *Frdl.* **16**, 2696). — Leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp_5: 203°.

i) Kupplungsprodukte aus α-Naphthylamin und anorganischen Säuren.

Methansulfonsäure-α-naphthylamid $C_{11}H_{11}O_2NS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot CH_3$ (H 1253). F: 125,5° (MARVEL, HELFRICK, BELSLEY, *Am. Soc.* 51, 1273). — Löslich in 10%iger Natronlauge. — Wird beim Kochen mit 60%iger Schwefelsäure hydrolysiert.

Benzolsulfonsäure-α-naphthylamid, Benzolsulfonyl-α-naphthylamin $C_{16}H_{13}O_2NS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ (H 1254; E I 528). *B.* Aus α-Naphthylamin und Benzolsulfochlorid in Pyridin (MILLS, ELLIOTT, *Soc.* 1928, 1302). — F: 170—171°.

4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-α-naphthylamid $C_{16}H_{12}O_2NBrS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid und α-Naphthylamin (MARVEL, SMITH, *Am. Soc.* 45, 2697). — Krystalle (aus 92%igem Alkohol). F: 183,5°. Unlöslich in 10%iger Natronlauge.

3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-α-naphthylamid $C_{16}H_{12}O_4N_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MARVEL, KINGSBURY, SMITH, *Am. Soc.* 47, 167). — Krystalle (aus 90%igem Alkohol). F: 166,5°.

4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-α-naphthylamid $C_{17}H_{14}O_4N_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (SCHULOFF, POLLAK, RIESS, *B.* 62, 1853). — Krystalle (aus Alkohol). F: 151°. — Gibt beim Chlorieren in Tetrachloräthan bei 50° 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-[4-chlor-naphthyl-(1)-amid].

p-Toluolsulfonsäure-α-naphthylamid, p-Toluolsulfonyl-α-naphthylamin $C_{17}H_{15}O_2NS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (H 1254; E I 528). Gibt beim Chlorieren in Tetrachloräthan bei 50° p-Toluolsulfonsäure-[2.4-dichlor-naphthyl-(1)-amid] (SCHULOFF, POLLAK, RIESS, *B.* 62, 1853). Wird durch siedendes Acetanhydrid nicht acetyliert (FRIEDLÄNDER, SANDER, *B.* 57, 642). Gibt in alkal. Lösung mit Benzoldiazoniumchlorid 4-Benzolazo-N-p-toluolsulfonyl-naphthylamin-(1) (H 16, 364) (WITT, SCHMITT, *B.* 27 [1894], 2372); reagiert analog mit 4-Nitro-benzol-diazonium-chlorid-(1) (KÖNIG, KÖHLER, *B.* 54, 985).

2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-α-naphthylamid $C_{17}H_{14}O_4N_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$ (H 1254). Gibt bei der Chlorierung kein einheitliches Produkt (SCHULOFF, POLLAK, RIESS, *B.* 62, 1853).

Benzylsulfonsäure-α-naphthylamid $C_{17}H_{15}O_2NS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylsulfonsäure-chlorid und 2 Mol α-Naphthylamin bei 75° (CURTIUS, HAAS, *J. pr.* [2] 102, 103). Beim Erhitzen von Benzylsulfonsäure-azid mit Naphthalin auf 170° (C., H., *J. pr.* [2] 102, 101). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 146°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. Sehr leicht löslich in Natronlauge. — Gibt bei längerem Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 125—130° α-Naphthylamin und andere Produkte.

p-Cymol-sulfonsäure-(2)-α-naphthylamid $C_{20}H_{21}O_2NS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus p-Cymol-sulfonsäure-(2)-chlorid und α-Naphthylamin (JOHNSTON, MERRITT, KREMERS, *J. am. pharm. Assoc.* 12, 224; *C.* 1923 III, 1370). — Krystalle (aus Alkohol). F: 103—104°.

α-Naphthalinsulfonsäure-α-naphthylamid $C_{20}H_{15}O_2NS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$ (H 1254). Sehr schwer löslich in Natronlauge (MORGAN, GRIST, *Soc.* 119, 605).

β-Naphthalinsulfonsäure-α-naphthylamid $C_{20}H_{15}O_2NS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$ (H 1254). Gibt beim Chlorieren in Tetrachloräthan bei 50° β-Naphthalin-sulfonsäure-[4-chlor-naphthyl-(1)-amid] (SCHULOFF, POLLAK, RIESS, *B.* 62, 1853).

Benzol-disulfonsäure-(1.3)-bis-α-naphthylamid $C_{26}H_{20}O_4N_2S_2 = (C_{10}H_7 \cdot NH \cdot SO_2)_2C_6H_4$. *B.* Aus Benzol-disulfonsäure-(1.3)-dichlorid und 2 Mol α-Naphthylamin in Gegenwart von 3 Mol Natriumacetat (MORGAN, GRIST, *Soc.* 119, 606). — F: 245°.

Naphthalin-disulfonsäure-(1.5)-bis-α-naphthylamid $C_{30}H_{22}O_4N_2S_2 = (C_{10}H_7 \cdot NH \cdot SO_2)_2C_{10}H_6$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MORGAN, GRIST, *Soc.* 119, 608). — Ist nicht näher beschrieben.

Naphthalin-disulfonsäure-(1.6)-bis-α-naphthylamid $C_{30}H_{22}O_4N_2S_2 = (C_{10}H_7 \cdot NH \cdot SO_2)_2C_{10}H_6$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (MORGAN, GRIST, *Soc.* 119, 607). — Blaßviolett, körnig.

Naphthalin-disulfonsäure-(2.7)-bis-α-naphthylamid $C_{30}H_{22}O_4N_2S_2 = (C_{10}H_7 \cdot NH \cdot SO_2)_2C_{10}H_6$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (MORGAN, GRIST, *Soc.* 119, 607). — Blaßviolett. Schmilzt oberhalb 250°.

p-Toluolsulfonsäure-[methyl-α-naphthylamid], p-Toluolsulfonyl-methyl-α-naphthylamin $C_{18}H_{17}O_2NS = C_{10}H_7 \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäure-α-naphthylamid und Dimethylsulfat in schwach alkalischer Lösung (KÖNIG, KÖHLER, *B.* 54, 986). — Blättchen (aus Alkohol). F: 124—125°. — Kuppelt nicht mit Diazoverbindungen.

N-Benzolsulfonyl-N-α-naphthyl-glycin $C_{18}H_{15}O_4NS = C_{10}H_7 \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen des Äthylesters (s. u.) mit Essigsäure und verd. Schwefelsäure (MILLS, ELLIOTT, *Soc.* **1928**, 1302). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 188—189°. — Chininsalz. Krystalle (aus Methanol). F: 230°.

Äthylester $C_{20}H_{19}O_4NS = C_{10}H_7 \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzolsulfonsäure-α-naphthylamid und Bromessigsäure-äthylester in Natriumäthylat-Lösung (MILLS, ELLIOTT, *Soc.* **1928**, 1302). — Prismen (aus Alkohol). F: 89°.

α-Naphthyl-sulfamidsäure $C_{10}H_9O_3NS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot SO_3H$ (H 1254). Zur Bildung aus α-Naphthylamin und Sulfamidsäure und zur Umlagerung in Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(2) vgl. a. QUILICO, *G.* **56**, 622, 623. — Liefert beim Diazotieren und Kuppeln mit β-Naphthol einen roten, in Wasser unlöslichen, in Benzol löslichen Farbstoff (QU.), offenbar 1-α-Naphthalinazo-naphthol-(2) (H **16**, 169) (BEILSTEIN-Red.). — Verwendung zur Darstellung einheitlicher p-Aminoazofarbstoffe: BAYER & Co., D.R.P. 409564; *Frdl.* **15**, 542; I. G. Farbenind., D.R.P. 443521; *Frdl.* **15**, 553.

Methyl-α-naphthyl-nitramin $C_{11}H_{10}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot N(CH_3) \cdot NO_2$. *B.* Bei längerem Aufbewahren von α-Naphthylnitramin (Syst. Nr. 2219) mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung (BAMBERGER, *B.* **55**, 3388). — Fast farblose Krystalle (aus Ligroin). F: 54,5—55°. — Färbt sich am Licht orangerot. [HOMANN]

Substitutionsprodukte des α-Naphthylamins.

4-Chlor-1-amino-naphthalin, 4-Chlor-naphthylamin-(1) $C_{10}H_8NCl$, Formel I (H 1255). *B.* Durch Reduktion von in Alkohol gelöstem 1-Nitro-naphthalin mit Titan(III)-chlorid und überschüssiger konzentrierter Salzsäure bei Siedetemperatur (KNECHT, *Soc.* **125**, 1540). Eine weitere Bildung s. im folgenden Artikel. — F: 97° (K.). — Verbindung mit 1.3-Dinitrobenzol $C_{10}H_8NCl + C_6H_4O_4N_2$. Hellrot. F: 63° (HERTEL, *A.* **451**, 196, 198). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{10}H_8NCl + C_6H_3O_6N_3$. Rotbraun. F: 197° (H.). — Verbindung mit 2.4-Dinitro-phenol $C_{10}H_8NCl + C_6H_4O_5N_2$. Dunkelrot. F: 104° (H.). — Verbindung mit 2.6-Dinitro-phenol $C_{10}H_8NCl + C_6H_4O_5N_2$. Existiert in einer gelben, unterhalb 76°(?) beständigen Form und einer dunkelroten Form vom Schmelzpunkt 81° (H.). — Verbindung mit 3.5-Dinitro-phenol $C_{10}H_8NCl + C_6H_4O_5N_2$. Orange. F: 103° (H.). — Pikrat $C_{10}H_8NCl + C_6H_3O_7N_3$. Grüngelb. F: 180°; scheint unterhalb 162° eine zweite Form zu bilden (H.).

4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-[4-chlor-naphthyl-(1)-amid] $C_{17}H_{13}O_4N_2ClS = C_{10}H_6Cl \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Durch Chlorierung von 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-α-naphthylamid in Tetrachloräthan bei 50° (SCHULOFF, POLLAK, RIESS, *B.* **62**, 1853). — F: 177° (aus Alkohol). — Gibt bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure und nachfolgenden Verseifung mit 80%iger Schwefelsäure 4-Chlor-naphthylamin-(1).

p-Toluolsulfonsäure-[4-chlor-naphthyl-(1)-amid] $C_{17}H_{14}O_2NClS = C_{10}H_6Cl \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-naphthylamin-(1) und p-Toluolsulfochlorid (SCHULOFF, POLLAK, RIESS, *B.* **62**, 1853). — F: 161° (aus Alkohol). — Gibt beim Chlorieren in Tetrachloräthan bei 50° p-Toluolsulfonsäure-[2.4-dichlor-naphthyl-(1)-amid].

β-Naphthalinsulfonsäure-[4-chlor-naphthyl-(1)-amid] $C_{20}H_{14}O_2NClS = C_{10}H_6Cl \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Chlorierung von β-Naphthalinsulfonsäure-α-naphthylamid in Tetrachloräthan bei 50° (SCHULOFF, POLLAK, RIESS, *B.* **62**, 1853). — F: 160°.

5-Chlor-1-amino-naphthalin, 5-Chlor-naphthylamin-(1) $C_{10}H_8NCl$, Formel II. *B.* Durch Reduktion von 5-Chlor-1-nitro-naphthalin mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure oder mit Eisen und Essigsäure (FRIEDLÄNDER, KARAMESSINIS, SCHENK, *B.* **55**, 47). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Ligroin). F: 85°. Leicht löslich in Ligroin.

I. (NH_2; Cl) II. (NH_2; Cl) III. (Cl NH_2) IV. (NH_2; ·Cl; Cl) V. (Cl NH_2; Cl)

5-Chlor-1-acetamino-naphthalin, N-Acetyl-5-chlor-naphthylamin-(1) $C_{12}H_{10}ONCl = C_{10}H_6Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Prismen (aus Ligroin). F: 128° (FRIEDLÄNDER, KARAMESSINIS, SCHENK, *B.* **55**, 47). Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

8-Chlor-1-amino-naphthalin, 8-Chlor-naphthylamin-(1) $C_{10}H_8NCl$, Formel III (H 1256). *B.* Bei der Behandlung von 4-Chlor-5-amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) mit Natriumamalgam und Wasser (FRIEDLÄNDER, KARAMESSINIS, SCHENK, *B.* **55**, 51). — F: 93—94°.

8-Chlor-1-acetamino-naphthalin, N-Acetyl-8-chlor-naphthylamin-(1) $C_{12}H_{10}ONCl = C_{10}H_6Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 1256). Gibt beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,48) in Eisessig bei —2° 8-Chlor-4-nitro-1-acetamino-naphthalin und andere Produkte (FRIES, KÖHLER, *B.* 57, 504).

2.4-Dichlor-1-amino-naphthalin, 2.4-Dichlor-naphthylamin-(1) $C_{10}H_7NCl_2$, Formel IV (H 1256). *B.* Durch Verseifung von p-Toluolsulfonsäure-[2.4-dichlor-naphthyl-(1)-amid] mit heißer 80%iger Schwefelsäure (SCHULOFF, POLLAK, RIESS, *B.* 62, 1853). — Gibt bei der Chlorierung in Chlorbenzol-Lösung zunächst in der Kälte, dann bei 100° 2.2.3.4.4-Pentachlor-tetralon-(1)-chlorimid (E II 7, 293) (DURAND & HUGUENIN A.G., D.R.P. 419814; *Frdl.* 15, 195). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{10}H_7NCl_2 + C_6H_3O_6N_3$. Rot. F: 158° (HERTEL, *A.* 451, 191). — Verbindung mit 2.6-Dinitro-phenol $C_{10}H_7NCl_2 + C_6H_4O_5N_2$. Rot. F: 64° bis 65° (H., *A.* 451, 189). —Pikrat $C_{10}H_7NCl + C_6H_3O_7N_3$. Violett. F: 134° (H., *A.* 451, 191).

p-Toluolsulfonsäure-[2.4-dichlor-naphthyl-(1)-amid] $C_{17}H_{13}O_2NCl_2S = C_{10}H_5Cl_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Chlorieren von p-Toluolsulfonsäure-α-naphthylamid oder p-Toluolsulfonsäure-[4-chlor-naphthyl-(1)-amid] in Tetrachloräthan bei 50° (SCHULOFF, POLLAK, RIESS, *B.* 62, 1853). — F: 188° (aus Alkohol).

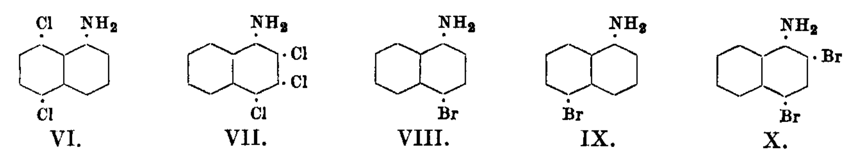
4.8-Dichlor-1-amino-naphthalin, 4.8-Dichlor-naphthylamin-(1) $C_{10}H_7NCl_2$, Formel V auf S. 701. *B.* Durch Reduktion von 4.8-Dichlor-1-nitro-naphthalin mit Zinn(II)-chlorid oder Eisen und Salzsäure (FRIEDLÄNDER, KARAMESSINIS, SCHENK, *B.* 55, 50). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 113°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Ligroin und Eisessig.

4.8-Dichlor-1-acetamino-naphthalin, N-Acetyl-4.8-dichlor-naphthylamin-(1) $C_{12}H_9ONCl_2 = C_{10}H_5Cl_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. F: 163° (FRIEDLÄNDER, KARAMESSINIS, SCHENK, *B.* 55, 50). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

5.8-Dichlor-1-amino-naphthalin, 5.8-Dichlor-naphthylamin-(1) $C_{10}H_7NCl_2$, Formel VI (H 1256). F: 104—105° (MATTER, D.R.P. 317755; *C.* 1920 II, 601; *Frdl.* 13, 290). — Läßt sich durch Erwärmen mit Chlorsulfonsäure in Pyridin auf 60° und Behandeln des Natriumsalzes der erhaltenen [5.8-Dichlor-naphthyl-(1)]-sulfamidsäure mit Nitrit und Schwefelsäure bei 25—30° diazotieren (I. G. Farbenind., D.R.P. 462149; *C.* 1928 II, 1614; *Frdl.* 16, 441).

5.8-Dichlor-1-acetamino-naphthalin, N-Acetyl-5.8-dichlor-naphthylamin-(1) $C_{12}H_9ONCl_2 = C_{10}H_5Cl_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 202° (FRIEDLÄNDER, KARAMESSINIS, SCHENK, *B.* 55, 51).

N.N'-Methylen-bis-[x-dichlor-naphthyl-(1)-carbamidsäure-äthylester] $C_{27}H_{22}O_4N_2Cl_4 = [C_{10}H_5Cl_2 \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5)]_2CH_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine methylalkoholische Lösung von α-Naphthyl-urethan (S. 687) (DATTA, CHATTERJEE, *Am. Soc.* 44, 1542). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160—161°.



2.3.4-Trichlor-1-amino-naphthalin, 2.3.4-Trichlor-naphthylamin-(1) $C_{10}H_6NCl_3$, Formel VII. *B.* Beim Behandeln von 2.2.3.4.4-Pentachlor-tetralon-(1)-chlorimid (E II 7, 293) mit gesättigter alkoholischer Natriumsulfid-Lösung bei 30° (DURAND & HUGUENIN A.G., D.R.P. 420754; *Frdl.* 15, 212). — F: 162°.

4-Brom-1-amino-naphthalin, 4-Brom-naphthylamin-(1) $C_{10}H_8NBr$, Formel VIII (H 1257; E I 529). *B.* Beim Kochen von 4-Brom-1-acetamino-naphthalin mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (GOMBERG, BLICKE, *Am. Soc.* 45, 1772). — Zustandsdiagramm des Systems mit 2.6-Dinitro-phenol: HERTEL, *A.* 451, 201; H., VAN CLEEF, *B.* 61, 1548. — Liefert beim Kochen mit Zinn und konz. Salzsäure in Alkohol α-Naphthylamin (FRANZEN, STÄUBLE, *J. pr.* [2] 103, 387).

Verbindung mit 1.3-Dinitro-benzol $C_{10}H_8NBr + C_6H_4O_4N_2$. Hellrot. F: 67° (HERTEL, *A.* 451, 198). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{10}H_8NBr + C_6H_3O_6N_3$ (E I 529). F: 197° (H.). — Verbindung mit 2.4-Dinitro-phenol $C_{10}H_8NBr + C_6H_4O_5N_2$. Dunkelrot. F: 103° (H.). — Verbindung mit 2.6-Dinitro-phenol $C_{10}H_8NBr + C_6H_4O_5N_2$. Existiert in zwei Formen (H., *A.* 451, 200; H., VAN CLEEF, *B.* 61, 1545), deren DEBYE-SCHERRER-Diagramme sich deutlich unterscheiden (H., VAN CL.). Schmelzdiagramm der pseudobinären Systeme aus den beiden Formen und 2.6-Dinitro-phenol einerseits und 4-Brom-naphthylamin-(1) andererseits: H.; H., VAN CL. — a) Gelbe Form. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schwach dichroitisch. F: 91,5°. Unterhalb des Schmelzpunkts unverändert haltbar. — b) Rote Form. Dunkelrote,

violettschimmernde Nadeln. Stark dichroitisch. F: 84,5°. Geht allmählich unter Zerfall in die Komponenten in ein gelbes Pulver über. — Verbindung mit 3.5-Dinitro-phenol $C_{10}H_8NBr + C_6H_4O_5N_2$. Orangefarben. F: 100° (H.). — Pikrat $C_{10}H_8NBr + C_6H_3O_7N_3$. Grüngelb. F: 160° (Zers.) (H.).

4-Brom-1-acetamino-naphthalin, N-Acetyl-4-brom-naphthylamin-(1) $C_{12}H_{10}ONBr = C_{10}H_6Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 1257; E I 529). *B.* Neben 2.3-Dibrom-5-acetamino-tetralin bei der Einw. von 1 Mol Brom auf 5-Acetamino-1.4-dihydro-naphthalin in Chloroform bei 0° (ROWE, DAVIES, *Soc.* **121**, 1005). Beim Kochen von 2.3.8-Tribrom-5-acetamino-tetralin mit methylalkoholischer Kalilauge (R., D., *Soc.* **121**, 1006).

5-Brom-1-amino-naphthalin, 5-Brom-naphthylamin-(1) $C_{10}H_8NBr$, Formel IX (H 1257). *B.* Durch Reduktion von 5-Brom-1-nitro-naphthalin mit Zinkstaub und Ammoniumchlorid in siedendem verdünntem Alkohol (FRIES, KÖHLER, *B.* **57**, 500), mit Eisenfeile und Essigsäure (F., K.) oder mit Eisenfeile und konz. Salzsäure in siedendem Methanol (SHOESMITH, RUBLI, *Soc.* **1927**, 3104). — F: 69° (SH., R.).

5-Brom-1-acetamino-naphthalin, N-Acetyl-5-brom-naphthylamin-(1) $C_{12}H_{10}ONBr = C_{10}H_6Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 1257). *B.* Durch Reduktion von 5-Brom-1-nitro-naphthalin mit Eisenpulver und konz. Salzsäure in siedendem Eisessig und Kochen der filtrierten Reaktionslösung mit Acetanhydrid (FRIES, KÖHLER, *B.* **57**, 500). — Gibt beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,48) in Eisessig bei —2° 5-Brom-2-nitro-1-acetamino-naphthalin und 5-Brom-4-nitro-1-acetamino-naphthalin.

x-Brom-1-amino-naphthalin, x-Brom-naphthylamin-(1) $C_{10}H_8NBr = C_{10}H_6Br \cdot NH_2$ (H 1257). Ist als 2.4-Dibrom-naphthylamin-(1) erkannt (VAN ALPHEN, *R.* **66** [1947], 432).

2.4-Dibrom-1-amino-naphthalin, 2.4-Dibrom-naphthylamin-(1) $C_{10}H_7NBr_2$, Formel X (H 1257; E I 529). Diese Konstitution kommt auch der H 1257 als x-Brom-naphthylamin-(1) beschriebenen Verbindung zu (VAN ALPHEN, *R.* **66** [1947], 432). — *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von 1 Mol Brom auf 5-Amino-1.4-dihydro-naphthalin in Chloroform bei 0° (ROWE, DAVIES, *Soc.* **121**, 1007). — F: 116,5° (R., D.). — Liefert beim Kochen mit Zinn und konz. Salzsäure in Alkohol α-Naphthylamin (FRANZEN, STÄUBLE, *J. pr.* [2] **103**, 387).

2.4-Dibrom-1-acetamino-naphthalin, N-Acetyl-2.4-dibrom-naphthylamin-(1) $C_{12}H_9ONBr_2 = C_{10}H_5Br_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 1257). *B.* Durch Acetylierung von 2.4-Dibrom-naphthylamin-(1) (ROWE, DAVIES, *Soc.* **121**, 1007). — F: 226°.

5-Jod-1-amino-naphthalin, 5-Jod-naphthylamin-(1) $C_{10}H_8NI$, Formel XI. *B.* Beim Kochen von 5-Jod-1-nitro-naphthalin in Eisessig mit Zinn und konz. Salzsäure (SCHOLL, *M.* **42**, 406). — Blättchen (aus verd. Methanol oder Petroläther). F: 75—75,5°. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Salzsäure). Sehr schwer löslich in konz. Salzsäure. Färbt sich an der Luft blau. — Sulfat. Nadeln (aus verd. Schwefelsäure). Zersetzt sich bei 205—215°.

2-Nitro-1-amino-naphthalin, 2-Nitro-naphthylamin-(1) $C_{10}H_8O_2N_2$, Formel XII (H 1258). *B.* Durch partielle Reduktion von 1.2-Dinitro-naphthalin mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol (VESELÝ, REIN, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 364; *C.* **1929** II, 1669) oder mit gesättigtem alkoholischem Ammoniak bei Raumtemperatur (V., DVOŘÁK, *Bl.* [4] **33**, 331). Als Hauptprodukt beim Erhitzen von 2-Nitro-naphthol-(1) mit wäßr. Ammoniak und Ammoniumcarbonat im Rohr auf 120—130° (HODGSON, KILNER, *Soc.* **1926**, 7). Beim Aufbewahren von 1-Nitramino-naphthalin (Syst. Nr. 2219) in Eisessig + konz. Schwefelsäure unter Lichtausschluß (BAMBERGER, *B.* **55**, 3389). — Über elektrische Leitfähigkeit vgl. MAYER, BANSA, *B.* **54**, 18. — Gibt beim Erwärmen mit Formaldehyd-Lösung und Eisessig auf dem Wasserbad 3.3'-Dinitro-4.4'-diamino-1.1'-dinaphthylmethan (Syst. Nr. 1793) (MORGAN, JONES, *J. Soc. chem. Ind.* **42**, 94 T; *C.* **1923** I, 1626). Zersetzt sich beim Erhitzen mit 2-Chlor-benzaldehyd, Natriumcarbonat und Kupferpulver in Nitrobenzol (MAYER, BANSA). Quantitative Bestimmung durch Titration des beim Kochen mit 25%iger Alkalilauge abgespaltenen Ammoniaks: SEMIGANOWSKI, *Fr.* **72**, 297.

XI. (NH_2, I) XII. (NH_2, NO_2) XIII. (NH_2, NO_2) XIV. (NH_2, NO_2)

2-Nitro-1-dimethylamino-naphthalin, N.N-Dimethyl-2-nitro-naphthylamin-(1) $C_{12}H_{12}O_2N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 1.2-Dinitro-naphthalin und Dimethylamin (VESELÝ, VOJTĚCH, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 104; *C.* **1929** II, 424). — Kp_{14}: 182—184°. — Liefert beim Erhitzen mit Natronlauge 2-Nitro-naphthol-(1).

2-Nitro-1-anilino-naphthalin, N-Phenyl-2-nitro-naphthylamin-(1) $C_{16}H_{12}O_2N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 1.2-Dinitro-naphthalin mit Anilin (VESELÝ, DVOŘAK, *Bl.* [4] **33**, 332). Beim Kochen von 2-Nitro-naphthylamin-(1) mit Brombenzol in Gegenwart von Kaliumcarbonat, Kupferpulver und Kaliumjodid (V., Dv., *Bl.* [4] **33**, 333). — Orangefarbene Krystalle (aus Alkohol). F: 110—111°. Gibt mit 1-Nitro-2-anilino-naphthalin Schmelzpunktsdepression. Leicht löslich in Alkohol.

Bis-[2-nitro-naphthyl-(1)]-amin, 2.2'-Dinitro-1.1'-dinaphthylamin $C_{20}H_{13}O_4N_3 = (O_2N \cdot C_{10}H_6)_2NH$. *B.* Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, entsteht in geringer Menge neben 2-Nitro-naphthylamin-(1) beim Erhitzen von 2-Nitro-naphthol-(1) mit wäßr. Ammoniak und Ammoniumcarbonat im Rohr auf 120—130° (HODGSON, KILNER, *Soc.* **1926**, 8). — Schmilzt noch nicht bei hoher Temperatur. Unlöslich in Alkohol.

2-Nitro-1-acetamino-naphthalin, N-Acetyl-2-nitro-naphthylamin-(1) $C_{12}H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 1258; E I 530). Zur Darstellung durch Nitrierung von α-Acetnaphthalid (H 1258) vgl. HODGSON, KILNER, *Soc.* **125**, 808. — 1 g löst sich bei 0° in 150 cm^3 eines Gemisches aus 1 Vol. 50%iger Kalilauge, 4 Vol. Wasser und 1 Vol. Alkohol (FRANZEN, HELWERT, *J. pr.* [2] **102**, 191).

3-Nitro-1-amino-naphthalin, 3-Nitro-naphthylamin-(1) $C_{10}H_8O_2N_2$, Formel XIII auf S. 703. *B.* Durch partielle Hydrierung von 1.3-Dinitro-naphthalin in Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol (VESELÝ, REIN, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 360; *C.* **1929** II, 1669). Neben 4-Nitro-naphthylamin-(2) beim Behandeln von 1.3-Dinitro-naphthalin mit alkoh. Ammoniumsulfid-Lösung oder mit der berechneten Menge Zinn(II)-chlorid und Chlorwasserstoff in Alkohol + Eisessig (V., DVOŘAK, *Bl.* [4] **33**, 327, 331). — Gelbe Nadeln. F: 136—137° (V., Dv.).

3-Nitro-1-dimethylamino-naphthalin, N.N-Dimethyl-3-nitro-naphthylamin-(1) $C_{12}H_{12}O_2N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Nitro-naphthylamin-(1) mit Dimethylsulfat auf 160° (VESELÝ, VOJTĚCH, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 104; *C.* **1929** II, 424). — Säulen (aus Alkohol). F: 64—65°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Hydrochlorid. Nadeln. — Pikrat. F: 188—189°.

3-Nitro-1-acetamino-naphthalin, N-Acetyl-3-nitro-naphthylamin-(1) $C_{12}H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Nitro-naphthylamin-(1) und Acetanhydrid (VESELÝ, DVOŘAK, *Bl.* [4] **33**, 328). — Gelbe Nadeln. F: 255°.

4-Nitro-1-amino-naphthalin, 4-Nitro-naphthylamin-(1) $C_{10}H_8O_2N_2$, Formel XIV auf S. 703 (H 1259; E I 530). *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-1-nitro-naphthalin (vgl. H 1259) mit einer Lösung von Ammoniak in Glykol auf 140—150° im geschlossenen Gefäß (MATTER, D.R.P. 375793; *C.* **1924** I, 967; *Frdl.* **14**, 403; vgl. FERRERO, CAFLISCH, *Helv.* **11**, 801). Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von 4-Nitro-naphthol-(1) mit wäßr. Ammoniak und Ammoniumcarbonat im Rohr auf 140—160° (HODGSON, KILNER, *Soc.* **1926**, 8). — F: 192° (SCHOEPFLE, *Am. Soc.* **45**, 1571). — Diazotierung in salzsaurer Lösung: FRANZEN, HELWERT, *B.* **53**, 320; MUKERJI, *Soc.* **121**, 2881. Diazotierung durch Erwärmen mit Chlorsulfonsäure in Pyridin auf 60° und Behandeln des Natriumsalzes der erhaltenen [4-Nitro-naphthyl-(1)]-sulfamidsäure mit Nitrit und Salzsäure bei 25—30°: I. G. Farbenind., D.R.P. 462149; *C.* **1928** II, 1614; *Frdl.* **16**, 441. Gibt beim Behandeln mit Formaldehyd-Lösung in Eisessig 4.4'-Dinitro-1.1'-diamino-2.2'-dinaphthyl-methan (Syst. Nr. 1793) (MORGAN, JONES, *J. Soc. chem. Ind.* **42**, 94 T; *C.* **1923** I, 1626). Gibt beim Behandeln mit Benzoldiazoniumchlorid in Alkohol bei 30—40° 2-Benzolazo-4-nitro-naphthylamin-(1) (Syst. Nr. 2180) (CHARRIER, GALLOTTI, *G.* **57**, 759). — Insektizide Wirkung: TATTERSFIELD, GIMINGHAM, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 370 T; *C.* **1927** II, 1884. — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 386054, 391984, 393267; *C.* **1924** I, 2639; II, 2423; *Frdl.* **14**, 1006, 1009, 1014. — Quantitative Bestimmung durch Titration des beim Kochen mit 25%iger Alkalilauge abgespaltenen Ammoniaks: SEMIGANOWSKI, *Fr.* **72**, 297.

4-Nitro-1-methylamino-naphthalin, N-Methyl-4-nitro-naphthylamin-(1) $C_{11}H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-naphthylamin-(1) mit Dimethylsulfat auf 115—118°, neben 4-Nitro-1-dimethylamino-naphthalin (VESELÝ, VOJTĚCH, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 104; *C.* **1929** II, 424). — Orangefarbene Blättchen. F: 184—185°.

4-Nitro-1-dimethylamino-naphthalin, N.N-Dimethyl-4-nitro-naphthylamin-(1) $C_{12}H_{12}O_2N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 65—66° (VESELÝ, VOJTĚCH, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 104; *C.* **1929** II, 424).

4-Nitro-1-acetamino-naphthalin, N-Acetyl-4-nitro-naphthylamin-(1) $C_{12}H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 1260). Zur Bildung durch Nitrierung von α-Acetnaphthalid [s. H 1259 im Artikel N-Acetyl-2-nitro-naphthylamin-(1)] vgl. HODGSON, KILNER, *Soc.* **125**, 808; FERRERO,

CAFLISCH, *Helv.* **11**, 804. — F: 190° (F., C.). 1 g löst sich bei 0° in 312 cm³ eines Gemisches aus 1 Vol. 50%iger Kalilauge, 4 Vol. Wasser und 1 Vol. Alkohol (FRANZEN, HELWERT, *J. pr.* [2] **102**, 192).

N-[2-Carboxy-benzoyl]-4-nitro-naphthylamin-(1), N-[4-Nitro-naphthyl-(1)]-phthalamidsäure $C_{18}H_{12}O_5N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von N-[4-Nitro-naphthyl-(1)]-phthalimid mit 30%iger Kalilauge (CRIPPA, GALIMBERTI, *G.* **59**, 517). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Geht bei 177° wieder in N-[4-Nitro-naphthyl-(1)]-phthalimid über. — Kaliumsalz. Orangerote Krystalle.

5-Nitro-1-amino-naphthalin, 5-Nitro-naphthylamin-(1) $C_{10}H_8O_2N_2$, Formel I (H 1260; E I 530). Zur Bildung durch Reduktion von 1.5-Dinitro-naphthalin mit Ammoniumsulfid vgl. SCHOLL, *M.* **42**, 405 Anm.; FERRERO, CAFLISCH, *Helv.* **11**, 806. Zur Bildung durch Nitrierung von α-Naphthylamin vgl. MORGAN, JONES, *J. Soc. chem. Ind.* **42**, 96 T; *C.* **1923** I, 1626. — Leicht löslich in Alkohol (F., C.). — Liefert bei der erschöpfenden Chlorierung in einer Mischung von 9 Tln. Eisessig und 1 Tl. konz. Salzsäure 2.2.3.3.4-Pentachlor-5-nitro-tetralon-(1) (E II 7, 295) (FRIES, PENSE, PEETERS, *B.* **61**, 1399). Diazotierung durch Erwärmen mit Chlorsulfonsäure in Pyridin auf 60° und Behandeln des Natriumsalzes der erhaltenen [5-Nitro-naphthyl-(1)]-sulfamidsäure mit Nitrit und Salzsäure bei 25—30°: I. G. Farbenind., D.R.P. 462149; *C.* **1928** II, 1614; *Frdl.* **16**, 441. Kondensation mit Formaldehyd: M., J. Über Azofarbstoffe aus 5-Nitro-naphthylamin-(1) vgl. MORGAN, JONES, *J. Soc. chem. Ind.* **42**, 341 T; *C.* **1924** I, 250.

5-Nitro-1-dimethylamino-naphthalin, N.N-Dimethyl-5-nitro-naphthylamin-(1) $C_{12}H_{12}O_2N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Nitrierung von Dimethyl-α-naphthylamin in schwefelsaurer Lösung bei 0° (VESELÝ, VOJTĚCH, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 104; *C.* **1929** II, 424). Durch Erhitzen von 5-Nitro-naphthylamin-(1) mit Dimethylsulfat auf 145° (V., V.). — Kp_{14}: 194—196°. — Pikrat. F: 165—166°.

N-[2-Chlor-benzyliden]-5-nitro-naphthylamin-(1) $C_{17}H_{11}O_2N_2Cl = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot N:CH \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 5-Nitro-naphthylamin-(1) und 2-Chlor-benzaldehyd durch Zusammenschmelzen auf dem Wasserbad (MAYER, BANSA, *B.* **54**, 21). — Krystalle (aus Benzol). F: 180°.

5-Nitro-1-acetamino-naphthalin, N-Acetyl-5-nitro-naphthylamin-(1) $C_{12}H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 1260). *B.* Beim Erwärmen von 5-Nitro-naphthylamin-(1) mit Acetanhydrid auf 90—95° (FERRERO, CAFLISCH, *Helv.* **11**, 806).

6-Nitro-1-amino-naphthalin, 6-Nitro-naphthylamin-(1) $C_{10}H_8O_2N_2$, Formel II. *B.* Bei der Reduktion von 1.6-Dinitro-naphthalin mit der berechneten Menge Zinn(II)-chlorid und Chlorwasserstoff in Eisessig + Alkohol (VESELÝ, DVOŘAK, *Bl.* [4] **33**, 329). Durch Behandlung von 6-Nitro-naphthoesäure-(1)-amid mit Natriumhypochlorit-Lösung (LEUCK, PERKINS, WHITMORE, *Am. Soc.* **51**, 1835). — Rote Nadeln. F: 172—173° (L., P., WH.), 167° (V., Dv.). — Gibt beim Diazotieren und Kochen mit verd. Schwefelsäure 6-Nitro-naphthol-(1) (V., Dv.).

I. (NH_2, NO_2) II. (NH_2, O_2N) III. (NH_2, O_2N) IV. (O_2N, NH_2)

6-Nitro-1-acetamino-naphthalin, N-Acetyl-6-nitro-naphthylamin-(1) $C_{12}H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Gelbe Nadeln. F: 237—238° (LEUCK, PERKINS, WHITMORE, *Am. Soc.* **51**, 1835), 232—233° (VESELÝ, DVOŘAK, *Bl.* [4] **33**, 330).

7-Nitro-1-amino-naphthalin, 7-Nitro-naphthylamin-(1) $C_{10}H_8O_2N_2$, Formel III. *B.* Durch Reduktion von 1.7-Dinitro-naphthalin mit der berechneten Menge Zinn(II)-chlorid und Chlorwasserstoff in Eisessig + Alkohol (VESELÝ, DVOŘAK, *Bl.* [4] **33**, 330). — Rote Nadeln. F: 122—123° (V., Dv.), 133—134° (SCHROETER, Mitarb., *B.* **63** [1930], 1317).

7-Nitro-1-acetamino-naphthalin, N-Acetyl-7-nitro-naphthylamin-(1) $C_{12}H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Gelbe Krystalle. F: 206—207° (VESELÝ, DVOŘAK, *Bl.* [4] **33**, 330).

8-Nitro-1-amino-naphthalin, 8-Nitro-naphthylamin-(1) $C_{10}H_8O_2N_2$, Formel IV (H 1261). *B.* Zur Bildung durch Nitrierung von α-Naphthylamin (H 1261) vgl. MORGAN, JONES, *J. Soc. chem. Ind.* **42**, 96 T; *C.* **1923** I, 1626. Durch partielle Hydrierung von 1.8-Dinitro-naphthalin in Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol (VESELÝ, REIN, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 360; *C.* **1929** II, 1669). — F: 96° (V., R.). — Gibt beim Behandeln mit Formaldehyd-Lösung in Alkohol N.N'-Methylen-bis-[8-nitro-naphthylamin-(1)] (S. 706), in Eisessig die Verbindung von 5.5'-Di-

nitro-4.4'-diamino-1.1'-dinaphthylmethan mit 3 Mol Formaldehyd (Syst. Nr. 1793) (M., J.). Über Azofarbstoffe aus 8-Nitro-naphthylamin-(1) vgl. MORGAN, JONES, *J. Soc. chem. Ind.* **42**, 341 T; *C.* **1924** I, 250.

8-Nitro-1-methylamino-naphthalin, N-Methyl-8-nitro-naphthylamin-(1) $C_{11}H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus 8-Nitro-naphthylamin-(1) und Dimethylsulfat bei 140° (VESELÝ, VOJTĚCH, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 104; *C.* **1929** II, 424). — F: 81°.

8(?)-Nitro-1-dimethylamino-naphthalin, N.N-Dimethyl-8(?)-nitro-naphthylamin-(1) $C_{12}H_{12}O_2N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Nitrierung von Dimethyl-α-naphthylamin in schwefelsaurer Lösung bei 0° (VESELÝ, VOJTĚCH, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 104; *C.* **1929** II, 424). — Gelbe Nadeln. F: 73°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

N.N'-Methylen-bis-[8-nitro-naphthylamin-(1)] $C_{21}H_{16}O_4N_4 = (O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH)_2CH_2$. *B.* Aus 8-Nitro-naphthylamin-(1) und Formaldehyd-Lösung in Alkohol (MORGAN, JONES, *J. Soc. chem. Ind.* **42**, 96 T; *C.* **1923** I, 1626). — Schokoladebraune Nadeln (aus Benzol). Färbt sich bei 143—145° rot, schmilzt bei 161—162°. — Wird beim Kochen mit Mineralsäuren teils hydrolysiert, teils in (nicht rein erhaltenes) 5.5'-Dinitro-4.4'-diamino-1.1'-dinaphthylmethan übergeführt.

N-[2-Chlor-benzyliden]-8-nitro-naphthylamin-(1) $C_{17}H_{11}O_2N_2Cl = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 8-Nitro-naphthylamin-(1) und 2-Chlor-benzaldehyd beim Zusammenschmelzen auf dem Wasserbad (MAYER, BANSA, *B.* **54**, 21). — Dunkelgelbe Prismen (aus Benzol). F: 122°.

8-Nitro-1-benzolsulfamino-naphthalin, N-Benzolsulfonyl-8-nitro-naphthylamin-(1) $C_{16}H_{12}O_4N_2S = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ (H 1261). F: 198—199° (MILLS, ELLIOTT, *Soc.* **1928**, 1298).

N-Benzolsulfonyl-N-[8-nitro-naphthyl-(1)]-glycin $C_{18}H_{14}O_6N_2S = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

a) Inaktive Form. *B.* Bei längerem Kochen des Äthylesters (s. u.) mit Eisessig und verd. Schwefelsäure (MILLS, ELLIOTT, *Soc.* **1928**, 1299). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 214°. — Eine mit Brucin versetzte Lösung in Aceton scheidet das Brucinsalz der linksdrehenden Form ab. Über Aktivierung durch Brucin in Chloroform vgl. die rechtsdrehende Form.

b) Linksdrehende Form. *B.* Das Brucinsalz scheidet sich aus Lösungen der inaktiven Form und Brucin in Aceton ab (MILLS, ELLIOTT, *Soc.* **1928**, 1293, 1299). — Eine durch Zersetzung des Brucinsalzes mit verd. Schwefelsäure in Chloroform erhaltene Lösung der freien Säure zeigt nach 13 Min. $[\alpha]^{14,9}_{546,1}$: —242°; Halbwertszeit der Racemisierung bei 14,9° ca. 17 Min. — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_{18}H_{14}O_6N_2S + H_2O$. Pulver (aus Aceton). F: 195—196°. $[\alpha]^{15,5}_{546,1}$: —127° (nach 4 Min.), ca. —6° (Endwert; wasserhaltiges Salz in Chloroform; c = 0,76); Halbwertszeit der Racemisierung bei 15,5°: ca. 5 Min. Schwer löslich in Aceton. Aus der Lösung in siedendem Methanol scheidet sich das Brucinsalz der rechtsdrehenden Form ab.

c) Rechtsdrehende Form. *B.* Das Brucinsalz scheidet sich aus einer Lösung des Brucinsalzes der linksdrehenden Form in siedendem Methanol ab (MILLS, ELLIOTT, *Soc.* **1928**, 1295, 1300). Eine Chloroform-Lösung äquivalenter Mengen der inaktiven Säure und Brucin enthält nach Erreichung des Gleichgewichts bei 0° und Extraktion des Brucins mit Schwefelsäure einen Überschuß an rechtsdrehender Säure (M., E., *Soc.* **1928**, 1297, 1301). — Eine durch Zersetzung des Brucinsalzes mit verd. Schwefelsäure in Chloroform erhaltene Lösung der freien Säure zeigt nach 11 Min. $[\alpha]^{15,3}_{546,1}$: +287°; Halbwertszeit der Racemisierung bei 15,3°: ca. 16 Min. — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_{18}H_{14}O_6N_2S + 3\,H_2O$. Nadeln (aus Methanol). F: 195—196°. $[\alpha]^{14,8}_{546,1}$: +103° (5 Min.), ca. —6° (Endwert; wasserhaltiges Salz in Chloroform; c = 0,79); Halbwertszeit der Racemisierung bei 14,8°: 5,2 Min. Schwer löslich in Methanol. Aus der Lösung in heißem Aceton scheidet sich beim Stehenlassen das Brucinsalz der linksdrehenden Form ab.

Inaktiver N-Benzolsulfonyl-N-[8-nitro-naphthyl-(1)]-glycin-äthylester $C_{20}H_{18}O_6N_2S = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei längerem Kochen von N-Benzolsulfonyl-8-nitro-naphthylamin-(1) mit Bromessigsäure-äthylester in Natriumäthylat-Lösung (MILLS, ELLIOTT, *Soc.* **1928**, 1299). — Nadeln (aus Alkohol). F: 173°.

N.N-Dibenzolsulfonyl-8-nitro-naphthylamin-(1) $C_{22}H_{16}O_6N_2S_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Als Nebenprodukt bei der Einw. von Benzolsulfochlorid auf 8-Nitro-naphthylamin-(1) in Pyridin (MILLS, ELLIOTT, *Soc.* **1928**, 1299). — Nadeln (aus Wasser). F: 199°.

4-Chlor-3-nitro-1-amino-naphthalin, 4-Chlor-3-nitro-naphthylamin-(1) $C_{10}H_7O_2N_2Cl$, Formel V. *B.* Beim Erwärmen von 4-Chlor-3-nitro-1-acetamino-naphthalin mit alkoh. Kalilauge (PANIZZON-FAVRE, *G.* **54**, 841). — Rote Krystalle. F: 156°.

4-Chlor-3-nitro-1-acetamino-naphthalin, N-Acetyl-4-chlor-3-nitro-naphthylamin-(1) $C_{12}H_9O_3N_2Cl = O_2N \cdot C_{10}H_5Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus diazotiertem 2-Nitro-1-amino-4-acetamino-naphthalin und Natriumkupfer(I)-chlorid-Lösung (Panizzon-Favre, *G.* 54, 840). — Hellgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 223°.

8-Chlor-4-nitro-1-amino-naphthalin, 8-Chlor-4-nitro-naphthylamin-(1) $C_{10}H_7O_2N_2Cl$, Formel VI. *B.* Beim Kochen von 8-Chlor-4-nitro-1-acetamino-naphthalin mit alkoh. Natronlauge (Fries, Köhler, *B.* 57, 504). — Braunrote Tafeln (aus Alkohol). F: 203°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Benzin, leichter in Benzol.

V. (NH_2; NO_2; Cl) VI. (Cl, NH_2; NO_2) VII. ($NH \cdot CO \cdot CH_3$; NO_2; Br) VIII. (NH_2; NO_2; Br)

8-Chlor-4-nitro-1-acetamino-naphthalin, N-Acetyl-8-chlor-4-nitro-naphthylamin-(1) $C_{12}H_9O_3N_2Cl = O_2N \cdot C_{10}H_5Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Als Hauptprodukt beim Behandeln von 8-Chlor-1-acetamino-naphthalin mit Salpetersäure (D: 1,48) in Eisessig bei —2° (Fries, Köhler, *B.* 57, 504). — Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). F: 167°.

4-Brom-2-nitro-1-acetamino-naphthalin, N-Acetyl-4-brom-2-nitro-naphthylamin-(1) $C_{12}H_9O_3N_2Br$, Formel VII (H 1261; E I 530). *B.* Beim Kochen von 8-Brom-5-acetamino-1.4-dihydro-naphthalin mit verd. Salpetersäure und Essigsäure (Rowe, Davies, *Soc.* 121, 1007). — F: 234°.

5-Brom-2-nitro-1-amino-naphthalin, 5-Brom-2-nitro-naphthylamin-(1) $C_{10}H_7O_2N_2Br$, Formel VIII. *B.* Durch Verseifen von 5-Brom-2-nitro-1-acetamino-naphthalin mit Schwefelsäure (Fries, Köhler, *B.* 57, 506). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 223°. Schwer löslich in Benzin, ziemlich schwer in Benzol und Alkohol, leichter in Eisessig. Löst sich in alkoh. Natronlauge. — Gibt beim Behandeln mit Zinn(II)-chlorid und Eisessig 5′-Brom-2-methyl-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] (Syst. Nr. 3486). Gibt mit Acetanhydrid bei Raumtemperatur das Monoacetylderivat, bei kurzem Kochen das Diacetylderivat.

5-Brom-2-nitro-1-acetamino-naphthalin, N-Acetyl-5-brom-2-nitro-naphthylamin-(1) $C_{12}H_9O_3N_2Br = O_2N \cdot C_{10}H_5Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Neben 5-Brom-4-nitro-1-acetamino-naphthalin beim Behandeln von 5-Brom-1-acetamino-naphthalin mit Salpetersäure (D: 1,48) in Eisessig bei —2° (Fries, Köhler, *B.* 57, 501, 506). Aus 5-Brom-2-nitro-naphthylamin-(1) und Acetanhydrid bei Raumtemperatur (F., K., *B.* 57, 506). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 240°. — Liefert beim Kochen mit 2 n-Natronlauge 5-Brom-2-nitro-naphthol-(1).

5-Brom-2-nitro-1-diacetylamino-naphthalin, N.N-Diacetyl-5-brom-2-nitro-naphthylamin-(1) $C_{14}H_{11}O_4N_2Br = O_2N \cdot C_{10}H_5Br \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei kurzem Kochen von 5-Brom-2-nitro-1-amino-naphthalin mit Acetanhydrid (Fries, Köhler, *B.* 57, 506). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 133°.

4-Brom-3-nitro-1-amino-naphthalin, 4-Brom-3-nitro-naphthylamin-(1) $C_{10}H_7O_2N_2Br$, Formel IX auf S. 708. *B.* Beim Erwärmen von 4-Brom-3-nitro-1-acetamino-naphthalin mit alkoh. Kalilauge (Panizzon-Favre, *G.* 54, 840). — Rote Krystalle (aus Wasser). F: 132°.

4-Brom-3-nitro-1-acetamino-naphthalin, N-Acetyl-4-brom-3-nitro-naphthylamin-(1) $C_{12}H_9O_3N_2Br = O_2N \cdot C_{10}H_5Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus diazotiertem 2-Nitro-1-amino-4-acetamino-naphthalin und Kaliumkupfer(I)-bromid-Lösung (Panizzon-Favre, *G.* 54, 839). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 223°.

5-Brom-4-nitro-1-amino-naphthalin, 5-Brom-4-nitro-naphthylamin-(1) $C_{10}H_7O_2N_2Br$, Formel X auf S. 708. *B.* Bei kurzem Kochen von 5-Brom-4-nitro-1-acetamino-naphthalin mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (Fries, Köhler, *B.* 57, 501). — Rotbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 192°. Leicht löslich in Nitrobenzol und Aceton, ziemlich leicht in Eisessig, mäßig in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Benzin. — Liefert bei längerem Kochen mit alkoh. Natronlauge nicht näher beschriebenes 5-Brom-4-nitro-naphthol-(1).

5-Brom-4-nitro-1-acetamino-naphthalin, N-Acetyl-5-brom-4-nitro-naphthylamin-(1) $C_{12}H_9O_3N_2Br = O_2N \cdot C_{10}H_5Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Neben 5-Brom-2-nitro-1-acetamino-naphthalin beim Behandeln von 5-Brom-1-acetamino-naphthalin mit Salpetersäure (D: 1,48) in Eisessig bei —2° (Fries, Köhler, *B.* 57, 501). Bei kurzem Erwärmen von 5-Brom-4-nitro-1-amino-naphthalin mit Acetanhydrid (F., K.). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 225°. — Ist gegen heiße konzentrierte Schwefelsäure ziemlich beständig.

5-Brom-4-nitro-1-diacetylamino-naphthalin, N.N-Diacetyl-5-brom-4-nitro-naphthylamin-(1) $C_{14}H_{11}O_4N_2Br = O_2N \cdot C_{10}H_5Br \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen von 5-Brom-4-nitro-1-amino-naphthalin mit Acetanhydrid und Natriumacetat (Fries, Köhler, *B.* 57, 501). —

Hellbraune Blättchen (aus Alkohol). F: 170°. — Wird durch alkoh. Natronlauge zu 5-Brom-4-nitro-1-amino-naphthalin, durch konz. Schwefelsäure zu 5-Brom-4-nitro-1-acetamino-naphthalin verseift.

2.4-Dinitro-1-amino-naphthalin, 2.4-Dinitro-naphthylamin-(1) $C_{10}H_7O_4N_3$, Formel XI (H 1262; E I 530). *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-1.3-dinitro-naphthalin (vgl. H 1262) oder von 2.4-Dinitro-1-methoxy-naphthalin (H **6**, 619) mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (Talen, *R.* **47**, 350). Bei der Einw. von Natriummalonester auf 2.4-Dinitro-1-azido-naphthalin in Alkohol, zuletzt auf dem Wasserbad (Müller, Weisbrod, *J. pr.* [2] **118**, 38). — F: 242° (T.). Ziemlich leicht löslich in Acetanhydrid und Aceton, schwer in Alkohol, Benzol, Chloroform, Äther und Eisessig, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff, Petroläther und Wasser (T.).

IX. X. XI. XII. XIII.

2.4-Dinitro-1-methylamino-naphthalin, N-Methyl-2.4-dinitro-naphthylamin-(1) $C_{11}H_9O_4N_3$ = $(O_2N)_2C_{10}H_5\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Methylamin-Lösung auf 4-Chlor-1.3-dinitro-naphthalin, 2.4-Dinitro-1-methoxy-naphthalin oder 2.4-Dinitro-1-äthoxy-naphthalin im Rohr bei 100° (Talen, *R.* **47**, 350). — Orangefarbene Krystalle (aus Essigester), F: 167,5°; wurde (unter nicht näher definierten Bedingungen) auch in einer gelben Form vom Schmelzpunkt 179—180° erhalten. Die beiden Modifikationen lassen sich nicht ineinander überführen. Leicht löslich in Aceton, schwerer in Acetanhydrid, Benzol, Chloroform, Eisessig und warmem Essigester, schwer in anderen Lösungsmitteln.

2.4-Dinitro-1-dimethylamino-naphthalin, N.N-Dimethyl-2.4-dinitro-naphthylamin-(1) $C_{12}H_{11}O_4N_3$ = $(O_2N)_2C_{10}H_5\cdot N(CH_3)_2$ (H 1262). *B.* Neben anderen Produkten bei der Nitrierung von Dimethyl-α-naphthylamin in Eisessig bei 3° (Veselý, Vojtěch, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* 1, 104; *C.* **1929** II, 424).

2.4-Dinitro-1-äthylamino-naphthalin, N-Äthyl-2.4-dinitro-naphthylamin-(1) $C_{12}H_{11}O_4N_3$ = $(O_2N)_2C_{10}H_5\cdot NH\cdot C_2H_5$ (H 1262). *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-1.3-dinitro-naphthalin mit Äthylamin in Alkohol im Rohr bei 100° (Talen, *R.* **47**, 351). — Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig). F: 172°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Acetanhydrid, Aceton und Eisessig, schwer in anderen Lösungsmitteln.

2.4-Dinitro-1-propylamino-naphthalin $C_{13}H_{13}O_4N_3$ = $(O_2N)_2C_{10}H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Talen, *R.* **47**, 351). — Orangefarbene Blättchen (aus Eisessig). F: 129°. Leicht löslich in Acetanhydrid, Aceton, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Eisessig, schwer in anderen Lösungsmitteln.

2.4-Dinitro-1-butylamino-naphthalin $C_{14}H_{15}O_4N_3$ = $(O_2N)_2C_{10}H_5\cdot NH\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (Talen, *R.* **47**, 351). — Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig). F: 89°. Leicht löslich in Acetanhydrid, Aceton, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Eisessig und Schwefelkohlenstoff, schwer in Alkohol, Äther und Petroläther.

2.4-Dinitro-1-pentylamino-naphthalin, 2.4-Dinitro-1-n-amylamino-naphthalin $C_{15}H_{17}O_4N_3$ = $(O_2N)_2C_{10}H_5\cdot NH\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Bei 15-stdg. Erhitzen von 1-Chlor-2.4-dinitro-naphthalin mit Pentylamin in Alkohol auf 100° (Talen, *R.* **47**, 352). — Orangegelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 74°. Leicht löslich in Aceton, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Acetanhydrid, schwer in Petroläther.

2.4-Dinitro-1-hexylamino-naphthalin $C_{16}H_{19}O_4N_3$ = $(O_2N)_2C_{10}H_5\cdot NH\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (Hoogeveen, *R.* **46**, 919). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 64°. Sehr leicht löslich in Aceton und Chloroform, leicht in Äther, Benzol, Eisessig und heißem Alkohol, ziemlich schwer in Petroläther und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser.

2.4-Dinitro-1-heptylamino-naphthalin $C_{17}H_{21}O_4N_3$ = $(O_2N)_2C_{10}H_5\cdot NH\cdot[CH_2]_6\cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (Talen, *R.* **47**, 352). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 58°. Leicht löslich in Äther, Aceton, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Acetanhydrid, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Petroläther.

2.4-Dinitro-1-hexadecylamino-naphthalin $C_{26}H_{39}O_4N_3$ = $(O_2N)_2C_{10}H_5\cdot NH\cdot[CH_2]_{15}\cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (Teunissen, *R.* **46**, 210). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 81°. Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, ziemlich leicht löslich in Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Petroläther und heißem Alkohol, schwer in Äther, sehr schwer in Wasser.

2.4-Dinitro-1-anilino-naphthalin, N-Phenyl-2.4-dinitro-naphthylamin-(1) $C_{16}H_{11}O_4N_3$ = $(O_2N)_2C_{10}H_5\cdot NH\cdot C_6H_5$ (H 1262). Gibt bei der Reduktion mit alkoh. Ammoniumsulfid-Lösung bei ca. 30° 4-Nitro-2-amino-1-anilino-naphthalin (Syst. Nr. 1783) (KEHRMANN, PERROT, *Helv.* **10**, 55).

2.4-Dinitro-1-acetamino-naphthalin, N-Acetyl-2.4-dinitro-naphthylamin-(1) $C_{12}H_9O_5N_3$ = $(O_2N)_2C_{10}H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 1263; E I 532). *B.* Durch Einw. von Acetanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure auf 2.4-Dinitro-1-amino-naphthalin (TALEN, *R.* 47, 352). — Blättchen mit 1 $C_2H_4O_2$ (aus Eisessig), F: 117°; gibt bei 150° die Essigsäure ab und schmilzt dann bei 258—259°. Sehr leicht löslich in Eisessig und Acetanhydrid. Löst sich unverändert in verd. Natronlauge mit orangeroter Farbe.

2.4-Dinitro-1-[äthyl-acetyl-amino]-naphthalin $C_{14}H_{13}O_5N_3$ = $(O_2N)_2C_{10}H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 2.4-Dinitro-1-äthylamino-naphthalin mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure (TALEN, *R.* 47, 351). — Krystalle (aus Alkohol). F: 86—87°.

x-Dinitro-1-dimethylamino-naphthalin, N.N-Dimethyl-x-dinitro-naphthylamin-(1) $C_{12}H_{11}O_4N_3$ = $(O_2N)_2C_{10}H_5\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Nitrierung von Dimethyl-α-naphthylamin in schwefelsaurer Lösung bei 0°, neben anderen Produkten (VESELÝ, VOJTĚCH, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* 1, 104; *C.* **1929** II, 424). — Rote Nadeln.

2.4.5-Trinitro-1-amino-naphthalin, 2.4.5-Trinitro-naphthylamin-(1) $C_{10}H_6O_6N_4$, Formel XII (H 1264; E I 532). *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-1.3.8-trinitro-naphthalin oder von 2.4.5-Trinitro-1-methoxy-naphthalin mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (TALEN, *R.* 47, 355). — Gelbe Nadeln (aus Aceton). Zersetzt sich bei 310°. Ziemlich leicht löslich in Aceton und Acetanhydrid, schwer in den übrigen organischen Lösungsmitteln.

2.4.5-Trinitro-1-methylamino-naphthalin $C_{11}H_8O_6N_4$ = $(O_2N)_3C_{10}H_4\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4.5-Trinitro-1-methoxy-naphthalin mit Methylamin und Alkohol im Rohr auf 100° (TALEN, *R.* 47, 355). — Hellbraune Blättchen (aus Essigester). F: 206°. Leicht löslich in Aceton, Acetanhydrid und heißem Eisessig, ziemlich leicht in Chloroform und Essigester, schwer in anderen organischen Lösungsmitteln.

2.4.5-Trinitro-1-äthylamino-naphthalin, N-Äthyl-2.4.5-trinitro-naphthylamin-(1) $C_{12}H_{10}O_6N_4$ = $(O_2N)_3C_{10}H_4\cdot NH\cdot C_2H_5$ (E I 532). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (TALEN, *R.* 47, 355). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160°. Leicht löslich in Aceton und Acetanhydrid, ziemlich leicht in Benzol, Chloroform und heißem Alkohol, schwer in Äther, Petroläther und Schwefelkohlenstoff.

2.4.5-Trinitro-1-propylamino-naphthalin $C_{13}H_{12}O_6N_4$ = $(O_2N)_3C_{10}H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (TALEN, *R.* 47, 355). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 139°. Leicht löslich in Aceton, Eisessig und Acetanhydrid, löslich in Chloroform und Essigester, ziemlich schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und Alkohol, schwer in Äther, Benzol und Petroläther.

2.4.5-Trinitro-1-butylamino-naphthalin $C_{14}H_{14}O_6N_4$ = $(O_2N)_3C_{10}H_4\cdot NH\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-1.3.8-trinitro-naphthalin mit Butylamin und Alkohol im Rohr auf 100° (TALEN, *R.* 47, 356). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 121°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Eisessig und Acetanhydrid, löslich in Benzol, schwer löslich in anderen Lösungsmitteln.

2.4.5-Trinitro-1-pentylamino-naphthalin, 2.4.5-Trinitro-1-n-amylamino-naphthalin $C_{15}H_{16}O_6N_4$ = $(O_2N)_3C_{10}H_4\cdot NH\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (TALEN, *R.* 47, 356). — Gelbe Nadeln. F: 144—145°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Acetanhydrid, mäßig in Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwer in Alkohol, Äther und Petroläther.

2.4.5-Trinitro-1-hexylamino-naphthalin $C_{16}H_{18}O_6N_4$ = $(O_2N)_3C_{10}H_4\cdot NH\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (HOOGEVEEN, *R.* 46, 919). — Gelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 97°. Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform und Acetanhydrid, leicht in Benzol und Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff, schwer in Äther und Wasser.

2.4.5-Trinitro-1-heptylamino-naphthalin $C_{17}H_{20}O_6N_4$ = $(O_2N)_3C_{10}H_4\cdot NH\cdot [CH_2]_6\cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (TALEN, *R.* 47, 356). — Gelblichbraune Krystalle (aus Eisessig). F: 99,5—100,5°.

2.4.5-Trinitro-1-acetamino-naphthalin, N-Acetyl-2.4.5-trinitro-naphthylamin-(1) $C_{12}H_8O_7N_4$ =$(O_2N)_3C_{10}H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 2.4.5-Trinitro-1-amino-naphthalin mit Acetanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure (TALEN, *R.* 47, 356). — Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 275°. Leicht löslich in Acetanhydrid, ziemlich schwer in Eisessig. Löst sich in Natronlauge unverändert mit roter Farbe.

2.4.5.7-Tetranitro-1-amino-naphthalin, 2.4.5.7-Tetranitro-naphthylamin-(1) $C_{10}H_5O_8N_5$, Formel XIII auf S. 708 (H 1264). *B.* Beim Erhitzen von 4-Brom-1.3.6.8-tetranitro-naphthalin mit Harn stoff und Xylol auf 140° (BENTLEY, BLYTHE & Co., D.R.P. 480343; *Frdl.* **16**, 455).
[H. RICHTER]

2. ***2-Amino-naphthalin, Naphthylamin-(2), β-Naphthylamin*** $C_{10}H_9N$, s. nebenstehende Formel (H 1265; E I 532). *B.* Aus 2-Nitro-naphthalin beim Erwärmen mit Ammoniumsulfit in verd. Alkohol (LEVI, QUILICO, *Giorn. Chim. ind. appl.* **7**, 128; *C.* **1925** II, 179) oder mit Natriumhydrosulfid in verd. Alkohol (VESELÝ, CHUDOŽILOW, *R.* **44**, 356, 358) und bei der Reduktion mit überschüssigem Titan(III)-chlorid in stark salzsaurer Lösung (KNECHT, *Soc.* **125**, 1540). Entsteht aus β-Naphthol und Ammoniak (vgl. H 1265) auch beim Leiten über auf Bimsstein niedergeschlagenes Aluminiumoxyd bei 430° bis 450°, neben wenig Di-β-naphthylamin (HOWALD, LOWY, *Ind. eng. Chem.* **15**, 398; *C.* **1924** I, 480). — Technische Darstellung durch Schmelzen von β-naphthalinsulfonsaurem Natrium mit Natriumhydroxyd und Erhitzen der β-Naphthol und Na_2SO_3 enthaltenden Schmelze mit Ammoniumsulfat und wäßr. Ammoniak unter Druck: CAMPBELL, *J. Soc. Dyers Col.* **38**, 114; *C.* **1922** IV, 42; vgl. GALBRAITH, *J. Soc. Dyers Col.* **38**, 188; *C.* **1922** IV, 635; zur Darstellung aus β-Naphthol, Ammoniumsulfit und Ammoniak (H 1265) vgl. a. H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 193. Reinigung über das Sulfat: LEE, JONES, *J. ind. eng. Chem.* **14** [1922], 961.

Physikalische Eigenschaften.

Härte der Krystalle: REIS, ZIMMERMANN, *Ph. Ch.* **102**, 333. F: 110,1—110,2° (korr.); E: 109,66° (korr.) (LEE, JONES, *J. ind. eng. Chem.* **14** [1922], 961). $D_4^{115,8}$: 1,049; $D_4^{130,2}$: 1,039; D_4^{142}: 1,031 (BHATNAGAR, SINGH, *J. indian chem. Soc.* **6**, 264; *C.* **1929** II, 1274). Oberflächenspannung bei 115,8°: 39,29, bei 130,2°: 37,91, bei 142°: 36,87 dyn/cm (BH., S.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1260,7 kcal/Mol (aus den Messungen von LEMOULT, *A. ch.* [8] **10**, 412 neu berechnet) (SWIETOSLAWSKI, POPOW, *J. Chim. phys.* **22**, 397). Ultraviolett-Absorptionsspektrum des Dampfes und von Lösungen in Wasser und Hexan: DE LASZLO, *Pr. roy. Soc.* [A] **111**, 371; *C.* **1926** II, 536. Ultrarot-Absorptionsspektrum der geschmolzenen Substanz bei 125°: BELL, *Am. Soc.* **47**, 3040, 3042; der Lösungen in Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff: STANG, *Phys. Rev.* **9** [1917], 542; vgl. B. Luminescenz von festem β-Naphthylamin bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* **42**, 2004; bei Bestrahlung mit Kathodenstrahlen: MARSH, *Soc.* **1927**, 126; von β-Naphthylamin-Dampf bei Ultraviolett-Bestrahlung: NUNAN, MARSH, *Soc.* **125**, 2125; bei Anregung durch Tesla-Entladungen: MCVICKER, MARSH, STEWART, *Soc.* **1926**, 19. Die von O. FISCHER (C. **1908** II, 1406; H 1266) beobachtete Kathodenluminescenz ist teilweise auf Verunreinigung durch Anthracen zurückzuführen (M., *Soc.* **1927**, 130). Verhalten von β-Naphthylamin-Tropfen in elektrischen Feldern: RUFF, NIESE, THOMAS, *Ann. Phys.* [4] **82**, 632.

50 cm³ Wasser lösen bei 18° 0,00032 g (CIUSA, *G.* **52** II, 45 Anm.). 100 g p-Cymol lösen bei 30° 8,63 g (WHEELER, *Am. Soc.* **42**, 1844). Schmelzdiagramme von binären Systemen, die Eutektika aufweisen, s. in der Tabelle auf S. 711 sowie bei den additionellen Verbindungen (S. 712—714). Zum Schmelzdiagramm des Systems mit 1.4-Dinitro-benzol (E I 533) vgl. RHEINBOLDT, *J. pr.* [2] **111**, 269; Schmelzdiagramm des binären Systems mit 3.5-Dinitro-toluol: KREMANN, HÖNIGSBERG, MAUERMANN, *M.* **44**, 76; Schmelzpunkte einiger Gemische mit β-Naphthol, α-Naphthylamin und Di-β-naphthylamin: LEE, JONES, *J. ind. eng. Chem.* **14** [1922], 963; Schmelzdiagramm des ternären Systems mit Chinon und Nitrobenzol: KR., Mitarb., *M.* **43**, 304. Verflüchtigt sich mit Wasserdampf (VIRTANEN, PULKKI, *Am. Soc.* **50**, 3145; *C.* **1928** I, 167). Wärmetönung der Auflösung in Aceton: GEHLHOFF, *Ph. Ch.* **98**, 254. Dichten und Brechungsindices von Gemischen mit Chinolin: KROLLPFEIFFER, *A.* **430**, 208. Erstarrte Borsäure-Schmelzen, denen wenig β-Naphthylamin zugesetzt wurde, zeigen bei Ultraviolett-Bestrahlung grünes Nachleuchten (TIEDE, RAGOSS, *B.* **56**, 659). Elektrische Leitfähigkeit von Gemischen mit aliphatischen und aromatischen Carbonsäuren in Alkohol bei 25°: HÖLZL, *M.* **47**, 137, 570, 582, 592, 760.

β-Naphthylamin verzögert die Autoxydation von trocknenden Ölen (TARADOIRE, *C. r.* **183**, 508; SMITH, WOOD, *Ind. eng. Chem.* 18 [1926], 692). Erhöht die Klopffestigkeit von Treibstoffen (EGERTON, GATES, *J. inst. Petr. Technol.* **13**, 280; *C.* **1928** II, 211).

Chemisches Verhalten.

β-Naphthylamin gibt abweichend von der Angabe von LIEBERMANN, SCHEIDING (*A.* **183**, 265; H 1266) mit Eisenchlorid in Gegenwart von Salzsäure einen grünlichgrauen Niederschlag, mit Chromsäure einen schmutziggrünen Niederschlag, mit Salpetersäure und Kaliumchlorat eine braune Färbung, mit salpetriger Säure in alkoh. Lösung eine orangerote Färbung (BEHRENS-

KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 136). Bei der Reduktion mit Natrium und Isoamylalkohol (H 1266) erhielten LINDNER, DJULGEROWA, MAYR (*M.* **44**, 338) ein nicht näher beschriebenes Isoamyl-β-tetralyl-amin $C_{15}H_{23}N$ als Nebenprodukt.

Schmelzdiagramme binärer Systeme.

Komponente	Schmelzpunkt des Eutektikums °	β-Naphthylamin Mol-%	β-Naphthylamin Gew.-%
2.6-Dinitro-toluol [1]	45	—	24
3.4-Dinitro-toluol [1]	33	—	28
Naphthalin [2]	71,5	—	32,5
Diphenylmethan [3]	21,4	—	5
Triphenylmethan [4]	72	—	25
o-Kresol [5] [a]	25,3	5	
m-Kresol [5] [b]	—3,3	6	
α-Naphthol [6]	52	—	43,5(?)
Benzhydrol [7]	51	—	21
Guajacol [8]	12	26	
Fluorenon [9]	59	—	ca. 28
Dianisalaceton [9]	86	—	44

Komponente	Schmelzpunkt des Eutektikums °	β-Naphthylamin Gew.-%
Essigsäure [10]	— 7	32
Propionsäure [10]	—27	20
Benzoesäure [10]	78	54
Zimtsäure [10]	82	46
3-Amino-phenol [11] [c]	90,5	51
	90	71
4.4'-Bis-dimethyl-amino-benzophenon [9]	ca. 92	ca. 56
Bis-[4-dimethylamino-benzyliden]-aceton [9]	ca. 103	ca. 79
Antipyrin [12]	ca. 45	ca. 55
Sarkosinanhydrid [13] [d]	ca. 95	ca. 54
	ca. 84	ca. 37

[1]) KREMANN, HÖNIGSBERG, MAUERMANN, *M.* **44**, 68, 72. — [2]) RHEINBOLDT, KIRCHEISEN, *J. pr.* [2] **113**, 205. — [3]) KR., FRITSCH, *M.* **41**, 633. — [4]) KR., ODELGA, ZAWODSKY, *M.* **42**, 123. — [5]) PUSCHIN, BASARA, *M.* 48, 52, 54. — [6]) RH., *J. pr.* [2] **111** 250; RH., KI., *J. pr.* [2] **113**, 352. — [7]) KR., DRAŽIL, *M.* **45**, 348. — [8]) PUSCHIN, VAIĆ, *M.* **47**, 533. — [9]) PFEIFFER, *A.* **440**, 258, 262, 279, 284. — [10]) KR., WEBER, ZECHNER, *M.* **46**, 194—216. — [11]) KR., HOHL, *M.* **41**, 621. — [12]) PF., ANGERN, *H.* **154**. 281. — [13]) PF., A., WANG, *H.* **164**, 186, 198.

[a]) Unbeständige Additionsverbindung 1:1; F: 30,2° (Zers.). — [b]) Umwandlungspunkt bei 50° (Bildung einer Additionsverbindung 1:1 ?). — [c]) Additionsverbindung 1:1; E: 91°. — [d]) Additionsverbindung 1:1; F: 98,8°.

Beim Chlorieren einer mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung in Benzol entsteht 1.1.3.3.4-Pentachlor-2-chlorimino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (E II 7, 295) (DURAND, HUGUENIN & Co., D.R.P. 400254; *C.* **1925** I, 300; *Frdl.* **14**, 382). Entgegen älteren Angaben (H 1266) entstehen beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von schwefelsaurem β-Naphthylamin in 80%iger Schwefelsäure keine Chlorderivate (FRANZEN, STÄUBLE, *J. pr.* [2] **103**, 390). Zur Wärmetönung beim Diazotieren von salzsaurem β-Naphthylamin (E I 533) vgl. noch SWIETOSLAWSKI, *Roczniki Chem.* **5**, 229; *C.* **1926** II, 2882. β-Naphthylamin gibt beim Behandeln der salzsauren Lösung mit Stickoxyden und nachfolgenden Erwärmen auf 50° 1-Nitro-naphthol-(2) (VARMA, KRISHNAMURTHY, *J. indian chem. Soc.* **3**, 326; *C.* **1927** I, 1433).

β-Naphthylamin liefert beim Behandeln mit Chlorschwefel in der Wärme ohne Lösungsmittel oder in Eisessig bei 50—70° die Verbindung der Formel I oder II [1]) (Syst. Nr. 4404) (CASSELLA & Co., D.R.P. 360690, 367344; *C.* **1923** II, 190, 572; *Frdl.* **14**, 911, 913). Beim Eintragen von 192 g β-Naphthylamin-sulfat in 750 g Schwefelsäuremonohydrat unterhalb 60° und 1-stdg. Erwärmen auf 40°, Zufügen von 700 g 62,4%igem Oleum unter Kühlung und anschließenden längeren Erwärmen auf 85—90° (vgl. H 1267; E I 533) erhält man Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6.8) und Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(1.5.7) (FIERZ-DAVID, BRAUNSCHWEIG, *Helv.* **6**, 1147) Versetzt man eine Suspension von 192 g β-Naphthylamin-sulfat in 1200 g Schwefelsäuremonohydrat bei 10° und weniger mit 120 g Chlorsulfonsäure (vgl. H 1267), so erhält man 50—60% Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) und 40—50% Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) (CORBELLINI, *Giorn. Chim. ind. appl.* **9**, 356; *C.* **1928** I, 1036). β-Naphthylamin gibt beim Erhitzen mit wenig Sulfamidsäure β.β-Dinaphthylamin; das β-Naphthylaminsalz der Sulfamidsäure (S. 712) geht bei mehrstündigem Erhitzen auf 160° in das Ammoniumsalz der β-Naphthyl-sulfamidsäure, bei mehrstündigem Erhitzen auf 200° in das Ammoniumsalz der 6-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2) über (QUILICO, *G.* **56**, 628). β-Naphthylamin kondensiert sich mit Arsentrichlorid in siedendem Dichlorbenzol zu 10-Chlor-9.10-dihydro-3.4; 5.6-dibenzo-phenarsazin (Syst. Nr. 4720; vgl. E I **27**, 673) (BURTON, GIBSON, *Soc.* **1926**, 462).

I. [S·Cl-Verbindung] II. [=SCl, =N, S]

[1]) Zur Formulierung vgl. S. 55 Anm.

Beim Erhitzen von β-Naphthylamin mit Benzaldehyd und Schwefel im Rohr auf 170° bis 180° entsteht 2-Phenyl-[naphtho-2'.1':4.5-thiazol] (H 27, 82; Syst. Nr. 4202) (VAN ALPHEN, DROST, *R.* **68** [1949], 301; vgl. KINDLER, *A.* **431**, 224).

β-Naphthylamin gibt mit freiem Rhodan in Äther oder mit Natriumrhodanid und Brom in Eisessig 1-Rhodan-naphthylamin-(2) (KAUFMANN, OEHRING, *B.* **59**, 191, 192; I. G. Farbenind., D.R.P. 484360, 493025; *Frdl.* **16**, 436, 439). Liefert beim Erhitzen mit Aceton-thiosemicarbazon in Toluol auf 125—130° Aceton-[4-β-naphthyl-thiosemicarbazon] und 2.5-Bis-β-naphthylimino-1.3.4-thiodiazolidin (?) (Syst. Nr. 4560) (BAIRD, BURNS, WILSON, *Soc.* **1927**, 2532). Bei der Reaktion zwischen β-Naphthylamin, Brenztraubensäure und Benzaldehyd in heißem Alkohol (H 1270) entsteht neben 2-Phenyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4) und anderen Produkten 2-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4) (E I 22, 521) (CIUSA, *R. A. L.* [5] **23** II [1914], 264; *G.* **46** I [1916], 140, 142; C., BUOGO, *R. A. L.* [5] **23** II, 266; vgl. C., LUZZATO, *R. A. L.* [5] **22** I [1913], 306; *G.* **44** I [1914], 67; C., ZERBINI, *G.* **50** II, 319). Potentiometrische Verfolgung der Reaktion von β-Naphthylamin mit Brenztraubensäure und Benzaldehyd in methylalkoholischer Lösung: BODFORSS, *B.* **58**, 779, 784. Reagiert mit Acetessigester analog α-Naphthylamin (S. 678) (GIBSON, Mitarb., *Soc.* **1926**, 2255; vgl. KNORR, *B.* **17** [1884], 543; CONRAD, LIMPACH, *B.* **21** [1888], 532). β-Naphthylamin gibt mit Mesoxalsäurediäthylester (vgl. E I 533) in wäßr. Essigsäure auf dem Wasserbad Bis-[β-naphthylamino]-malonsäure-diäthylester, in siedender schwach salzsaurer Lösung 4.5-Benzo-isatin (Syst. Nr. 3224) (WAHL, LOBECK, *A. ch.* [10] **12**, 166, 168).

Über Färbungen, die bei der Einw. von β-Naphthylamin auf diazotierte Seide auftreten, vgl. MOREL, SISLEY, *Bl.* [4] **41**, 1219, 1221.

Biochemisches Verhalten; Verwendung; Analytisches.

Über das pharmakologische Verhalten von β-Naphthylamin vgl. E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 841. Schädigende Wirkung auf Bohnenpflanzen: MOORE, CAMPBELL, *J. agric. Res.* **28** [1924], 402. Insektizide Wirkung: TATTERSFIELD, GIMINGHAM, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 370 T; *C.* **1927** II, 1884. Anthelmintische Wirkung: RICO, *C. r. Soc. Biol.* **97**, 882; *C.* **1928** II, 689.

Überführung in einen braunschwarzen, schwefelhaltigen Küpenfarbstoff durch Erhitzen mit Hydrochinon und Natriumpolysulfid in Alkohol: KALLE & Co., D.R.P. 450864; *C.* **1928** I, 262; *Frdl.* **15**, 810; in einen Acridinfarbstoff durch Verschmelzen mit salzsaurem N-Formyl-m-phenylendiamin: AGFA, D.R.P. 346962; *Frdl.* **13**, 370. Überführung in harzartige Produkte durch Kondensation mit Aldehyden: Höchster Farbw., D.R.P. 300685, 303953; *C.* **1922** II, 879, 880; *Frdl.* **13**, 660; I. G. Farbenind., D.R.P. 451734; *C.* **1928** I, 122; *Frdl.* **15**, 1183.

Mikrochemischer Nachweis auf Grund verschiedener Reaktionen: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 133. Anwendung von β-Naphthylamin zum Nachweis und zur Bestimmung von anorganischen Verbindungen: F. J. WELCHER, Organic analytical reagents, Bd. II [New York 1947], S. 414—417. Reinheitsprüfung: LEE, JONES, *J. ind. eng. Chem.* **14**, 961; *C.* **1923** II, 161.

Salze und additionelle Verbindungen des β-Naphthylamins.

$C_{10}H_9N + 4\,HF$ (vgl. a. H 1272). Krystalle (aus wäßr. Fluorwasserstoffsäure) (BERLINER, HANN, *J. phys. Chem.* **32**, 1145). — $C_{10}H_9N + HCl$ (H 1272; E I 533). Luminescenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* **42**, 2004. — Salz der Sulfamidsäure. Blättchen. F: 217° (QUILICO, *G.* **56**, 628). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Äther. Thermische Zersetzung s. S. 711.

$2\,C_{10}H_9N + CuSO_4$ (H 1272). Braun. Zersetzt sich bei 260° (DUBSKÝ, RABAS, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 535; *C.* **1929** II, 3018). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und in Säuren. — $2\,C_{10}H_9N + Cu(NO_2)_2$. Grünlichbraune mikroskopische Tafeln. Unlöslich in Wasser und Äther, etwas löslich in Aceton (KING, *Soc.* **1929**, 2597). Wird durch wäßr. Ammoniak zersetzt. — $2\,C_{10}H_9N + 2\,HF + BeF_2$. Mikrokrystallinisch (BODFORSS, *Ph. Ch.* **130**, 84). — $2\,C_{10}H_9N + ZnCl_2$. Krystalle (aus Alkohol); wurde auch durch thermische Analyse nachgewiesen. F: 275° (MENSCHUTKIN, BUTKOW, *Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.* **3**, 413; *C.* **1927** I, 2650). Bildet Eutektika mit Zinkchlorid (ca. 205°; ca. 38 Gew.-% β-Naphthylamin) und mit β-Naphthylamin. — $2\,C_{10}H_9N + ZnBr_2$. Krystalle (aus Alkohol); wurde auch durch thermische Analyse nachgewiesen. F: 261° (M., B., *Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.* **3**, 410; *C.* **1927** I, 2650). Bildet ein Eutektikum mit Zinkbromid (ca. 200°; ca. 40 Gew.-% β-Naphthylamin). — $2\,C_{10}H_9N + TeBr_4$. Orangefarbene Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 100° (LOWY, DUNBROOK, *Am. Soc.* **44**, 616). Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in verd. Säuren. Wird durch Wasser oder Alkohol zersetzt. — $4\,C_{10}H_9N + H_4[Fe(CN)_6] + H_2O$. Nadeln. Unlöslich in Wasser und Alkohol (CUMMING, *Soc.* **121**, 1295). Färbt sich beim Aufbewahren rosa. Zersetzt sich beim Glühen unter Entwicklung grüner Dämpfe und Bildung eines aus gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 284° bestehenden Sublimats. — $4\,C_{10}H_9N + H_4[Fe(CN)_6] + C_2H_5\cdot OH$. Krystalle.

Löslich in Wasser (C., *Soc.* **123**, 2461). — $3\,C_{10}H_9N + H_3[Fe(CN)_6] + 2\,C_2H_5\cdot OH$. Tafeln (aus Alkohol). Gibt beim Erhitzen ein gelbes, bei 284° schmelzendes Sublimat (C., *Soc.* **125**, 2542). — Verbindung mit dem Kobalt(III)-salz der Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2)-sulfonsäure-(4) (E II **11**, 189) $3\,C_{10}H_9N + H_3Co(C_{10}H_6O_5NS)_3$. Hellrot, krystallinisch(?). Schwer löslich in Wasser und Salzsäure, löslich in Alkalilaugen und in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (MORGAN, SMITH, *Soc.* **119**, 710). — Verbindung mit dem Kobalt(III)-salz der 8-Oxy-naphthochinon-(1.2)-oxim-(2)-disulfonsäure-(3.6) $6\,C_{10}H_9N + Co(C_{10}H_6O_9NS_2)_3 + 3\,H_2O$. Vgl. darüber M., SM., *Soc.* **119**, 713. — $2\,C_{10}H_9N + H_2PtCl_6$ (H 1273). Vgl. dazu BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 135. — $2\,C_{10}H_9N + H_2Pt(SeCN)_6$. Krystallkrusten (aus Alkohol). Zersetzt sich von ca. 100° an (MINOZZI, *Atti Ist. veneto* **70** II [1910/11], 699).

Verbindung mit 1.3-Dinitro-benzol $C_{10}H_9N + C_6H_4O_4N_2$ (E I 533). Rote oder orangerote Krystalle. F: 53,9—55,7° (korr.) (BUEHLER, HEAP, *Am. Soc.* **48**, 3169), 57° (HERTEL, *A.* **451**, 197). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{10}H_9N + C_6H_3O_6N_3$ (H 1271; E I 534). F: 163° (RHEINBOLDT, *J. pr.* [2] **111**, 252; RH., KIRCHEISEN, *J. pr.* [2] **113**, 353). D: 1,76 (SKRAUP, EISEMANN, *A.* **449**, 9). — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-toluol $C_{10}H_9N + C_7H_5O_6N_3$ (H 1271). D: 1,52 (SK., EI., *A.* **449**, 10).

Verbindung mit 2.4-Dinitro-phenol $C_{10}H_9N + C_6H_4O_5N_2$. Orangerote Krystalle (aus Alkohol). F: 77,6—77,9° (korr.) (BUEHLER, HEAP, *Am. Soc.* **48**, 3170). — Verbindung mit 2.6-Dinitro-phenol $C_{10}H_9N + C_6H_4O_5N_2$. Gelb. F: 105° (HERTEL, *A.* **451**, 194). — Pikrat $C_{10}H_9N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 196° (SKRAUP, EISEMANN, *A.* **449**, 13; vgl. a. HERTEL, *A.* **451**, 193). D: 1,53 (SK., EI.). — Verbindung mit p-Kresol $C_{10}H_9N + C_7H_8O$. Durch thermische Analyse nachgewiesen. F: 76° (PUSCHIN, BASARA, *M.* **48**, 57). Bildet Eutektika mit p-Kresol (29°; 7 Mol-% β-Naphthylamin) und mit β-Naphthylamin (ca. 76°; 53 Mol-% β-Naphthylamin). — Verbindung mit β-Naphthol $C_{10}H_9N + 2\,C_{10}H_8O$ (E I 534). Über die Eutektika mit den Komponenten vgl. MENSCHUTKIN, BUTKOW, *Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.* **3**, 414; *C.* **1927** I, 2650.

Die folgenden Verbindungen wurden durch thermische Analyse nachgewiesen (KREMANN, HEMMELMAYR, RIEMER, *M.* **43**, 166—169, 187—190): Verbindung mit 1.4-Dioxy-naphthalin $C_{10}H_9N + C_{10}H_8O_2$. F: 143°. Bildet Eutektika mit 1.4-Dioxy-naphthalin (125°; 36 Gew.-% β-Naphthylamin) und mit β-Naphthylamin (96°; 76 Gew.-% β-Naphthylamin). — Verbindung mit 1.5-Dioxy-naphthalin $C_{10}H_9N + C_{10}H_8O_2$. F: 229,5° (KR., H., R.). Bildet Eutektika mit 1.5-Dioxy-naphthalin (212°; 35 Gew.-% β-Naphthylamin) und β-Naphthylamin (107°; 95 Gew.-% β-Naphthylamin). — Verbindung mit 1.6-Dioxy-naphthalin $3\,C_{10}H_9N + 2\,C_{10}H_8O_2$. F: 110,5°. Bildet Eutektika mit 1.6-Dioxy-naphthalin (92°; 42 Gew.-% β-Naphthylamin) und β-Naphthylamin (96°; 65 Gew.-% β-Naphthylamin). — Verbindung mit 1.8-Dioxy-naphthalin $C_{10}H_9N + C_{10}H_8O_2$. F: 124°. Bildet Eutektika mit 1.8-Dioxy-naphthalin (75°; 38 Gew.-% β-Naphthylamin) und β-Naphthylamin (76°; 55 Gew.-% β-Naphthylamin), — Verbindung mit 2.3-Dioxy-naphthalin $C_{10}H_9N + C_{10}H_8O_2$. F: 168° (KR., H., R.). Bildet Eutektika mit 2.3-Dioxy-naphthalin (145°; 24 Gew.-% β-Naphthylamin) und β-Naphthylamin (106,5°; 97 Gew.-% β-Naphthylamin). — Verbindung mit 2.6-Dioxy-naphthalin $2\,C_{10}H_9N + C_{10}H_8O_2$. F: 171,5°. Bildet Eutektika mit 2.6-Dioxy-naphthalin (165°; 41 Gew.-% β-Naphthylamin) und β-Naphthylamin (109°; 98 Gew.-% β-Naphthylamin). — Verbindung mit 2.7-Dioxy-naphthalin $C_{10}H_9N + C_{10}H_8O_2$. F: 163°. Bildet Eutektika mit 2.7-Dioxy-naphthalin (155°; 36 Gew.-% β-Naphthylamin) und β-Naphthylamin (108°; 98,5 Gew.-% β-Naphthylamin).

Salz der Dichloressigsäure. Elektrische Leitfähigkeit in absolutem und wasserhaltigem Methanol und Alkohol bei 25°: GOLDSCHMIDT, MATHIESEN, *Ph. Ch.* **119**, 447, 459, 468, 471. — Salz der 3.5-Dinitro-benzoesäure. Elektrische Leitfähigkeit in Methanol bei 25°: G., M., *Ph. Ch.* **119**, 459. — Salz der Bernsteinsäure $C_{10}H_9N + C_4H_6O_4$ (H 1272). F: 133,5° (KREMANN, WEBER, ZECHNER, *M.* **46**, 195, 212). Bildet Eutektika mit Bernsteinsäure (ca. 133,5°; 53 Gew.-% β-Naphthylamin) und β-Naphthylamin (108°; 81 Gew.-% β-Naphthylamin). — Salz der Salicylsäure $C_{10}H_9N + C_7H_6O_3$. Durch thermische Analyse nachgewiesen. F: 96° (KR., W., Z., *M.* **46**, 194, 206). Bildet Eutektika mit Salicylsäure (ca. 96°; 49 Gew.-% β-Naphthylamin) und β-Naphthylamin (91°; 69 Gew.-% β-Naphthylamin) (KR., W., Z.). Elektrische Leitfähigkeit in absolutem und wasserhaltigem Methanol und Alkohol bei 25°: G., M., *Ph. Ch.* **119**, 446, 459, 468, 471.

Salz der inaktiven Chlorbrommethansulfonsäure (E II **2**, 35). Nadeln. Zersetzt sich bei 240° (READ, MCMATH, *Soc.* **127**, 1580, 1597). Leicht löslich in Aceton und Alkohol, mäßig in warmem Eisessig, unlöslich in Benzol und Chloroform. — Salz der linksdrehenden Chlorbrommethansulfonsäure. Prismen. Zersetzt sich zwischen 210° und 240° (R., MCM.). Wird in Methanol- oder Aceton-Lösung sehr schnell racemisiert. — Salz der Benzolsulfonsäure $C_{10}H_9N + C_6H_6O_3S$. Tafeln (aus Wasser). F: 248° (korr.) (KEYWORTH, *J. Soc. chem. Ind.* **48**, 341 T; *C.* **1925** I, 486). 100 g bei 14° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,59 g. — Salz der 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_9N + C_6H_5O_5NS$. Gelbliche Nadeln (aus Wasser).

F: 250° (K., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 20 T; *C.* **1927** I, 1437). 100 g bei 20° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,27 g; leicht löslich in heißem Alkohol. — Salz der 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_9N + C_7H_7O_5NS + 2 H_2O$. Bräunliche Nadeln (aus Wasser). F: 247—248° (korr.; Zers.) (K., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 398 T; *C.* **1927** II, 2597). 100 g bei 16° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,07 g; schwer löslich in heißem Alkohol. — Salz der 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4). Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 243—245° (korr.; Zers.) (K., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 398 T). 100 g bei 15° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,14 g; leicht löslich in heißem Alkohol. — Salz der Naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_9N + C_{10}H_8O_3S$. Tafeln (aus Wasser). Krystallographisches: AMBLER, *J. ind. eng. Chem.* **12**, 1082; *C.* **1921** I, 359. F: 200—201° (FORSTER, KEYWORTH, *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 300 T; *C.* **1924** II, 2582); schwärzt sich bei 202° und schmilzt bei 211° (A.). 100 g bei 15° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,11 g (F., K.). Löslichkeit (g in 100 g Lösungsmittel) in 0,01 n-Salzsäure zwischen 25° (0,1735) und 98° (4,790): WALES, *J. ind. eng. Chem.* **14**, 318; *C.* **1922** III, 720. — Salz der Naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_9N + C_{10}H_8O_3S$. Tafeln (aus Wasser). Krystallographisches: A. F: 275—276° (F., K.), 276—279° (Zers.) (A.). 100 g bei 15° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,04 g (F., K.). Löslichkeit (g in 100 g Lösungsmittel) in 0,01 n-Salzsäure zwischen 25° (0,0563) und 98° (0,6218): W. — Salze der Naphthalin-disulfonsäure-(1.5): $2 C_{10}H_9N + C_{10}H_8O_6S_2$. Tafeln (aus Wasser). Krystallographisches: A. Schmilzt nicht unterhalb 280° (A.). Löslichkeit (g in 100 g Lösungsmittel) in 0,01 n-Salzsäure zwischen 25° (0,0727) und 98° (0,5887): W. — $C_{10}H_9N + C_{10}H_8O_6S_2$(?). Tafeln (aus Wasser). Krystallographisches: A. — Salz der Naphthalin-disulfonsäure-(1.6) $2 C_{10}H_9N + C_{10}H_8O_6S_2$. Nadeln (aus Wasser). Krystallographisches: A. Schmilzt nicht unterhalb 280° (A.). Löslichkeit (g in 100 g Lösungsmittel) in 0,01 n-Salzsäure zwischen 25° (0,2952) und 98° (5,726): W. — Salz der Naphthalin-disulfonsäure-(2.6) $2 C_{10}H_9N + C_{10}H_8O_6S_2$. Nadeln oder Tafeln (aus Wasser). Krystallographisches: A. Schmilzt nicht unterhalb 360° (F., K., *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 167 T; *C.* **1924** II, 648). 100 g bei 15° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,02 g (F., K.). Löslichkeit (g in 100 g Lösungsmittel) in 0,01 n-Salzsäure zwischen 25° (0,0296) und 98° (0,2943): W. — Salz der Naphthalin-disulfonsäure-(2.7) $2 C_{10}H_9N + C_{10}H_8O_6S_2$. Nadeln (aus Wasser). Krystallographisches: A. F: 295° (F., K., *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 167 T; *C.* **1924** II, 648). 100 g bei 15° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,15 g (F., K.). Löslichkeit (g in 100 g Lösungsmittel) in 0,01 n-Salzsäure zwischen 25° (0,1327) und 98° (1,861): W. Färbt sich an der Luft gelb (F., K.).

Salz der Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_9N + C_{10}H_8O_4S$. Krystalle (aus 0,02 n-Salzsäure). Zersetzt sich von 270° (korr.) an (FORSTER, WATSON, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 224 T; *C.* **1927** II, 928). 100 g der bei 18° gesättigten Lösung in 1%iger Essigsäure enthalten 0,05 g. — Salz der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) $C_{10}H_9N + C_{10}H_8O_4S$. Nadeln. F: 268° (korr.) (F., KEYWORTH, *J. Soc. chem. Ind.* **46** [1927], 29 T). 100 g bei 18° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,07 g. — Salz der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) $C_{10}H_9N + C_{10}H_8O_4S$. Orangegelbe Nadeln. F: 247—248° (korr.) (F., K.). 100 g bei 17° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,32 g. — Salz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) $2 C_{10}H_9N + C_{10}H_8O_7S_2$. Tafeln. F: 304° (korr.) (F., K.). 100 g bei 15° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,07 g. — Salz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) $2 C_{10}H_9N + C_{10}H_8O_7S_2$. Tafeln. F: 254° (korr.) (F., K.). 100 g bei 15° gesättigter wäßriger Lösung enthalten 0,64 g. — Salz der 1.8-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) $2 C_{10}H_9N + C_{10}H_8O_8S_2 + 3 H_2O$. Bräunliche Prismen. F: 293° (korr.; Zers.) (F., MOSBY, *J. Soc. chem. Ind.* **47**, 158 T; *C.* **1928** II, 768). Leicht löslich in Alkohol und Wasser. — Salz der Anthrachinon-sulfonsäure-(2). F: 295° (PERKIN, SEWELL, *J. Soc. chem. Ind.* **42**, 27 T; *C.* **1923** I, 1541). — Salz der 8-Oxy-naphthochinon-(1.2)-oxim-(2)-disulfonsäure-(3.6) $3 C_{10}H_9N + C_{10}H_7O_9NS_2 + H_2O$. Rotvioletter Niederschlag (MORGAN, SMITH, *Soc.* **119**, 713). Schwer löslich. — Salz der α-Sulfo-propionsäure $C_{10}H_9N + C_3H_6O_5S$. Aus Alkohol durch Äther gefällt. F: ca. 203° (BACKER, *R.* **40**, 588). Leicht löslich in Wasser und in Alkohol.

Verbindung mit 4-Nitroso-dimethylanilin $2 C_{10}H_9N + 3 C_8H_{10}ON_2$. Durch thermische Analyse nachgewiesen. F: 86° (KREMANN, *M.* **25** [1904], 1322), 87° (RHEINBOLDT, *J. pr.* [2] **111**, 255). Bildet Eutektika mit 4-Nitroso-dimethylanilin (72—75°; 18 Mol-% β-Naphthylamin) und β-Naphthylamin (81°; 63,5—65 Mol-% β-Naphthylamin) (KR.; RH.). — Verbindung mit Tetryl (S. 426) $C_{10}H_9N + C_7H_5O_8N_5$. Schwarze Prismen. F: 90° (JAMES, JONES, LEWIS, *Soc.* **117**, 1277).

Funktionelle Derivate des β-Naphthylamins.

a) Kupplungsprodukte aus β-Naphthylamin und Oxy-Verbindungen.

Methyl-β-naphthylamin $C_{11}H_{11}N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CH_3$ (H 1273; E I 534). *B.* Durch Behandlung von p-Toluolsulfonsäure-β-naphthylamid mit Dimethylsulfat und Alkali und folgende Hydrolyse mit ziemlich konz. Schwefelsäure (Höchster Farbw., D.R.P. 421505; *C.* **1926** I, 1294; *Frdl.* **15**, 1470). — Zur Verwendung für Azofarbstoffe vgl. ferner BAYER & Co., D.R.P. 346250, 380058; *C.* **1922** II, 445; **1923** IV, 990; *Frdl.* **14**, 975, 993.

Dimethyl-β-naphthylamin $C_{12}H_{13}N = C_{10}H_7 \cdot N(CH_3)_2$ (H 1273; E I 534). F: 45° (HERTEL, VAN CLEEF, *B.* **61**, 1547). Schmelzdiagramm des Systems mit 2.4.6-Trinitro-anisol s. u. — Liefert bei der Nitrierung in Eisessig ein x-Dinitro-2-dimethylamino-naphthalin vom Schmelzpunkt 157—158°; bei der Nitrierung in Schwefelsäure bei —6° erhält man ein ungetrenntes Gemisch von 5- und 8-Nitro-2-dimethylamino-naphthalin, das bei weiterer Nitrierung in 1.5- und 1.8-Dinitro-2-dimethylamino-naphthalin übergeht (VESELÝ, VOJTĚCH, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 107, 115; *C.* **1929** II, 425). Beim Erwärmen mit 1 Mol Azodibenzoyl (E II **9**, 219) in Äther entsteht neben N.N'-Dibenzoyl-hydrazin eine Verbindung $C_{26}H_{23}O_2N_3$ (s. u.) (DIELS, *A.* **429**, 49). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol. Rot. F: 141° (H., VAN CL., *B.* **61**, 1547). — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-toluol. Rot. F: 96—97° (H., VAN CL.). — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-anisol $C_{12}H_{13}N + C_7H_5O_7N_3$. *B.* Aus den Komponenten in Alkohol bei 60° (H., VAN CL., *B.* **61**, 1547). Tritt auch im Schmelzdiagramm des Systems Dimethyl-β-naphthylamin—2.4.6-Trinitro-anisol auf (H., VAN CL., *B.* **61**, 1549). Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 68—69°; geht beim Erhitzen auf 77—102° in Trimethyl-β-naphthyl-ammonium-pikrat über. Bildet Eutektika mit 2.4.6-Trinitro-anisol (ca. 42°; 36 Mol-% Dimethyl-β-naphthylamin) und mit Dimethyl-β-naphthylamin (ca. 24°; 17 Mol-% Dimethyl-β-naphthylamin).

Verbindung $C_{26}H_{23}O_2N_3$. *B.* s. o. — Hell lachsfarbene Krystalle (aus Alkohol). F: 214° bis 215° (DIELS, *A.* **429**, 49). Unlöslich in Wasser und Äther, ziemlich leicht löslich in Aceton, Benzol und Toluol. — $C_{26}H_{23}O_2N_3$ + HCl. Mikrokrystallinisch. In trockenem Zustand haltbar. — $KC_{26}H_{22}O_2N_3$. Prismen (aus Alkohol). F: ca. 300° (Zers.).

Trimethyl-β-naphthyl-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{17}ON = C_{10}H_7 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ (H 1274). *B.* Das Jodid entsteht beim Kochen von β-Naphthylamin mit Methyljodid und Natronlauge in einem Kupfergefäß (INGHAM, *Soc.* **1927**, 1973; vgl. BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **22** [1889], 1306; MORGAN, *Soc.* **77** [1900], 822). Das Pikrat entsteht beim Erhitzen der Verbindung von Dimethyl-β-naphthylamin und 2.4.6-Trinitro-anisol (s. o.) auf 77—102° (HERTEL, VAN CLEEF, *B.* **61**, 1547). — Das Nitrat liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,52) unter Kühlung Trimethyl-[5-nitro-naphthyl-(2)]-ammoniumnitrat (S. 732) (I.). — Jodid (H 1274). Tafeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 193° (Zers.) (I.). — Nitrat. Tafeln (aus Wasser). F: 190° (Zers.) (I.). — Pikrat $C_{13}H_{16}N \cdot C_6H_2O_7N_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Wasser), gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 194—195° (Zers.) (I.), 190° (Zers.) (H., VAN CL.). Schmelzdiagramme der binären Systeme mit 2.4.6-Trinitro-anisol und Dimethyl-β-naphthylamin: H., VAN CL., *B.* **61**, 1549.

Äthyl-β-naphthylamin $C_{12}H_{13}N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_2H_5$ (H 1274; E I 534). Kp_{14}: 179—180°; Kp_{15}: 181—183°; $D_4^{21,3}$: 1,0545; $D_4^{25,3}$: 1,0524 (KROLLPFEIFFER, *A.* **430**, 199, 210). $n_\alpha^{21,3}$: 1,6439; $n_D^{21,3}$: 1,6544; $n_\beta^{21,3}$: 1,6847; $n_\gamma^{21,3}$: 1,7164 (K.). Dichten und Brechungsindices von Lösungen in Chinolin: K. — Zur Verwendung für Azofarbstoffe vgl. ferner Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 398792; *C.* **1924** II, 2422; *Frdl.* **14**, 961. Über die Bildung von Azofarbstoffen bei der Einw. auf diazotierte Seide vgl. MOREL, SISLEY, *Bl.* [4] **41**, 1219, 1221.

Methyl-äthyl-β-naphthylaminoxyd $C_{13}H_{15}ON = C_{10}H_7 \cdot N(:O)(CH_3) \cdot C_2H_5$.

a) d-Form (E I 534). — Salz der α-Brom-d-campher-π-sulfonsäure. F: 116—120° (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* **449**, 190). — Salz der α-Brom-l-campher-π-sulfonsäure. F: 154—159°. $[M]_D$: —206° (M., Mitarb., *A.* **449**, 192). Schwerer löslich als das vorhergehende Salz.

b) l-Form (E I 535). — Salz der α-Brom-d-campher-π-sulfonsäure. Krystalle. $[M]_D$: +207° (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* **449**, 192).

Diäthyl-β-naphthylamin $C_{14}H_{17}N = C_{10}H_7 \cdot N(C_2H_5)_2$ (H 1275). Reinigung durch Kochen mit Acetanhydrid: KROLLPFEIFFER, *A.* **430**, 200. — Kp_{19}: 191—192°. $D_4^{21,6}$: 1,0242; $n_\alpha^{21,6}$: 1,6222; $n_D^{21,6}$: 1,6321; $n_\beta^{21,6}$: 1,6622; $n_\gamma^{21,6}$: 1,6960 (K., *A.* **430**, 210). Dichte und Brechungsindices von Lösungen in Chinolin: K.

Butyl-β-naphthylamin $C_{14}H_{17}N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von β-Naphthylamin mit Butyljodid in Butylalkohol (REILLY, DRUMM, O'SULLIVAN, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 437 T; *C.* **1928** I, 345). — Öl von charakteristischem Geruch und schwacher violetter Fluorescenz. Kp: 348—350°. $D_4^{16,5}$: 1,02. Unlöslich in Wasser. — Färbt sich beim Aufbewahren dunkelbraun. — $C_{14}H_{17}N$ + HCl. Schuppen (aus verd. Salzsäure). F: 176—178°. Schwer löslich in Wasser.

4-[β-Naphthylamino]-penten-(2) $C_{15}H_{17}N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH:CH \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Brom-penten-(2) und β-Naphthylamin in Benzol (I. G. Farbenind., D.R.P. 473215; *C.* **1929** I, 3037; *Frdl.* **16**, 3920). — Schwach rotbraunes, fluorescierendes Öl. Kp_{10}: ca. 190°.

Cyclopentyl-β-naphthylamin $C_{15}H_{17}N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_5H_9$. *B.* Aus Cyclopentylbromid und β-Naphthylamin bei 160° (LOEVENICH, Mitarb., *B.* **62**, 3095). — Blättchen (aus Benzol). F: 177°. Die Lösungen in organischen Lösungsmitteln fluorescieren intensiv blaurot.

Cyclohexyl-β-naphthylamin $C_{16}H_{19}N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_{11}$. *B.* In geringer Menge beim Kochen von Cyclohexylbromid mit β-Naphthylamin (LOEVENICH, Mitarb., *B.* 62, 3097). — Blättchen (aus Äther). F: 168°.

Cycloheptyl-β-naphthylamin $C_{17}H_{21}N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_7H_{13}$. *B.* Beim Kochen von Cycloheptylbromid mit β-Naphthylamin (LOEVENICH, Mitarb., *B.* 62, 3103). — Blättchen (aus Benzol). F: 170—171°.

[3-Methyl-cyclohexyl]-β-naphthylamin $C_{17}H_{21}N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Brom-1-methyl-cyclohexan und β-Naphthylamin bei ca. 180° (LOEVENICH, Mitarb., *B.* 62, 3101). — Blättchen (aus Benzol). F: 172°. Fluoresciert in organischen Lösungsmitteln blaurot.

Phenyl-β-naphthylamin $C_{16}H_{13}N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 1275; E I 535). *B.* In geringer Menge beim Kochen von 2-Brom-naphthalin und Acetanilid mit Kaliumcarbonat, Kaliumjodid und Kupferpulver in Nitrobenzol und Verseifen des Reaktionsprodukts mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (LOEVENICH, LOESER, *B.* 60, 324). — Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1996,8 kcal/Mol (aus den Messungen von LEMOULT, *C. r.* 148, 748; *A. ch.* [8] 10, 397 neu berechnet) (SWIETOSLAWSKI, POPOW, *J. Chim. phys.* 22, 397). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: PURVIS, *Pr. Cambridge phil. Soc.* 24, 421; *C.* 1928 II, 1745. Fluorescenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* 42, 2004. — Liefert beim Behandeln mit 4 Mol Salpetersäure (D: 1,43) in Äther x-Trinitro-[phenyl-β-naphthylamin] vom Schmelzpunkt 210° (s. u.); bei der Einw. von ca. 7 Mol Salpetersäure (D: 1,43) in Eisessig erhält man x-Trinitro-[phenyl-β-naphthylamin] vom Schmelzpunkt 179—180° (s. u.) und andere Produkte (RYAN, DRUMM, *Pr. irish Acad.* 34 [B] [1917/19], 170). Gibt beim Erhitzen mit Schwefel 1.2-Benzophenthiazin (KYM, *B.* 23 [1890], 2466; KEHRMANN, *A.* 322 [1902], 46; KE., CHRISTOPOULOS, *B.* 54, 653); die Reaktion wird durch etwas Jod erleichtert (KE., DARDEL, *B.* 55, 2350). Liefert beim Erwärmen mit Quecksilber(II)-acetat und etwas Essigsäure in verd. Alkohol eine Verbindung $C_{16}H_{11}NHg$ (s. u.) (ROSSI, CECCHETTI, *G.* 55, 871). Zur Verwendung für Azofarbstoffe vgl. z. B. BAYER & Co., D.R.P. 380058, 382427; *C.* 1923 IV, 990; 1924 I, 1110; *Frdl.* 14, 993, 995. — Anwendung zum Nachweis von Chloraten: F. J. WELCHER, Organic analytical reagents, Bd. II [New York 1947], S. 420.

x-Dinitro-[phenyl-β-naphthylamin] von Ryan, Drumm $C_{16}H_{11}O_4N_3 = C_{16}H_{11}N(NO_2)_2$. Ist nicht identisch mit dem H 1276 aufgeführten x-Dinitro-[phenyl-β-naphthylamin] von STREIFF. — *B.* Beim Behandeln von Phenyl-β-naphthyl-nitrosamin mit ca. 10 Mol Salpetersäure (D: 1,43) in Alkohol (RYAN, DRUMM, *Pr. irish Acad.* 34 [B] [1917/19], 171). — Bräunliche Prismen (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung bei ca. 170—180°.

x-Trinitro-[phenyl-β-naphthylamin] vom Schmelzpunkt 210° $C_{16}H_{10}O_6N_4 = C_{16}H_{10}N(NO_2)_3$. *B.* Beim Behandeln von Phenyl-β-naphthylamin mit 4 Mol Salpetersäure (D: 1,43) in Äther (RYAN, DRUMM, *Pr. irish Acad.* 34 [B] [1917/19], 170). — Rote Prismen (aus Eisessig). F: ca. 210° (Zers.).

x-Trinitro-[phenyl-β-naphthylamin] vom Schmelzpunkt 179—180° $C_{16}H_{10}O_6N_4 = C_{16}H_{10}N(NO_2)_3$. *B.* Neben N-[2.4-Dinitro-phenyl]-1-nitro-naphthylamin-(2) beim Durchleiten von Stickstoffdioxyd durch eine Lösung von Acetyl-phenyl-β-naphthylamin in absol. Alkohol (RYAN, DRUMM, *Pr. irish Acad.* 34 [B] [1917/19], 169). Neben anderen Produkten beim Behandeln von Phenyl-β-naphthylamin mit ca. 7 Mol Salpetersäure (D: 1,43) in Eisessig (R., D., *Pr. irish Acad.* 34 [B], 170). — Orangefarbene Prismen (aus Eisessig). F: 179—180°.

Verbindung $C_{16}H_{11}NHg$. Besitzt vielleicht nebenstehende Konstitution. — *B.* s. o. — Gelbliche Krystalle mit $2 C_2H_5 \cdot OH$ (aus verd. Alkohol). F: 173° (ROSSI, CECCHETTI, *G.* 55, 871). Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Schwärzt sich bei der Einw. von Brom-Kaliumbromid-Lösung.

Hg
NH

[4-Nitro-phenyl]-β-naphthylamin $C_{16}H_{12}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von β-Naphthylamin mit 4-Brom-1-nitro-benzol, Kaliumcarbonat, Kaliumjodid und Kupferpulver in Nitrobenzol auf 180—190° (RYAN, DRUMM, *Pr. irish Acad.* 34 [B] [1917/19], 172). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 283—284°. Leicht löslich in Benzol, schwer in kaltem Alkohol und in Äther. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine violettblaue Färbung.

[2.4-Dinitro-phenyl]-β-naphthylamin $C_{16}H_{11}O_4N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ (H 1276). *B.* Beim Erwärmen von β-Naphthylamin mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in Alkohol (RYAN, DRUMM, *Pr. irish Acad.* 34 [B] [1917/19], 174). — F: 170—171°.

Pikryl-β-naphthylamin $C_{16}H_{10}O_6N_4 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$ (H 1277; E I 535). Ziegelrote Prismen (aus Eisessig) oder orangegelbe Krystalle (aus wäßr. Essigsäure). F: 230° (unkorr.) (RYAN, DRUMM, *Pr. irish Acad.* 34 [B] [1917/19], 167).

[2.6-Dinitro-3-methyl-phenyl]-β-naphthylamin $C_{17}H_{13}O_4N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.4-Trinitro-toluol und β-Naphthylamin in siedendem Alkohol (BRADY, HEWETSON, KLEIN, *Soc.* 125, 2403). — Rubinrote Krystalle (aus Alkohol). F: 166°.

[4.6-Dinitro-3-methyl-phenyl]-β-naphthylamin $C_{17}H_{13}O_4N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.5-Trinitro-toluol und β-Naphthylamin in siedendem Alkohol (SCOTT, ROBINSON, *Soc.* **121**, 845; BRADY, HEWETSON, KLEIN, *Soc.* **125**, 2403). — Rote Prismen (aus Eisessig), orangefarbene Krystalle (aus Aceton). F: 209° (Sc., R.), 211° (B., H., K.). Schwer löslich in Alkohol (Sc., R.).

p-Tolyl-β-naphthylamin $C_{17}H_{15}N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

x-Tetrabrom-[p-tolyl-β-naphthylamin] $C_{17}H_{11}NBr_4$ (H 1278). *B.* Aus p-Tolyl-β-naphthylamin (H 1277) und überschüssigem Brom in siedendem Eisessig (ELSON, GIBSON, JOHNSON, *Soc.* **1929**, 1086). — F: 165°.

Benzyl-β-naphthylamin $C_{17}H_{15}N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (H 1278; E I 536). F: 67,5°; Kp: 405° (CIUSA, CREMONINI, *G.* **58**, 155). — $C_{17}H_{15}N + HCl$. Tafeln (aus Alkohol). F: 219°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. — Pikrat $C_{17}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 140—141°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

Dibenzyl-β-naphthylamin $C_{24}H_{21}N = C_{10}H_7 \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ (H 1278). Thermische Analyse des Systems mit Sarkosinanhydrid (Eutektikum bei ca. 103° und ca. 76 Gew.-% Dibenzyl-β-naphthylamin): PFEIFFER, ANGERN, WANG, *H.* **164**, 188, 200.

Di-hydrindyl-(1)-β-naphthylamin(?), Di-indanyl-(1)-β-naphthylamin(?) $C_{28}H_{25}N = C_{10}H_7 \cdot N(C_9H_9)_2$ (?). *B.* Neben einem bei ca. 60° schmelzenden, amorphen Produkt gleicher Zusammensetzung bei mehrtägigem Aufbewahren eines Gemisches aus 1-Chlor-hydrinden und 2 Mol β-Naphthylamin (COURTOT, DONDELINGER, *A. ch.* [10] **4**, 285, 286). — Krystalle (aus Alkohol + Benzol). F: 169—170° (C., D.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in absol. Alkohol: C., D., *Bl.* [4] **37**, 127; *A. ch.* [10] **4**, 340. Fluorescient blauviolett (C., D., *A. ch.* [10] **4**, 343). Elektrolytische Dissoziationskonstante k_b in Wasser bei 25°: $1,8 \times 10^{-14}$ (potentiometrisch bestimmt) (BOURGEAUD, D., *C. r.* **179**, 1161; *Bl.* [4] **37**, 285; C., D., *A. ch.* [10] **4**, 321). — $C_{28}H_{25}N + HCl$. Rötlich (C., D., *A. ch.* [10] **4**, 286, 304).

α.β-Dinaphthylamin $C_{20}H_{15}N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ (H 1278). *Darst.* Man erhitzt 144 g β-Naphthol mit 143 g α-Naphthylamin und 40 g α-Naphthylaminhydrochlorid 3 Std. auf 160° und anschließend 4 Stdn. auf 210° (LEVI, FALDINO, *G.* **54**, 824).

Di-β-naphthylamin, β.β-Dinaphthylamin $C_{20}H_{15}N = (C_{10}H_7)_2NH$ (H 1278; E I 536). *B.* Aus β-Naphthylamin beim Erhitzen mit geringen Mengen Sulfamidsäure (QUILICO, *G.* **56**, 628), mit dem sauren β-Naphthylaminsalz der α-Sulfo-propionsäure auf 175° (BACKER, R. **40**, 588) oder mit 9.10-Dihydro-anthrylen-(9.10)-bis-pyridiniumbromid auf 150—180° (BARNETT, COOK, *Soc.* **119**, 911). — F: 171° (HOWALD, LOWY, *Ind. eng. Chem.* **15** [1923], 400), 172° (BACKER), 172,2° (korr.) (LEE, JONES, *Ind. eng. Chem.* **14** [1922], 961). Schmelzpunkte einiger Gemische mit β-Naphthylamin: L., J., *Ind. eng. Chem.* **14**, 963. Ausbreitung auf Wasser: HARKINS, MORGAN, *Pr. nation. Acad. USA.* **11** [1925], 641; *C.* **1926** I, 1950; **1928** II, 229. Verzögert die Autoxydation von Acrolein, Styrol und Benzaldehyd (MOUREU, DUFRAISSE, BADOCHE, *C. r.* **183**, 410). — Zur Reaktion mit Arsentrichlorid (E I 536) vgl. BURTON, GIBSON, *Soc.* **1926**, 462. Gibt mit Quecksilber(II)-acetat in siedender essigsaurer Lösung 1.1'-Bis-acetoxymercuri-2.2'-dinaphthylamin (Syst. Nr. 2355) (KRYŃSKI, *Roczniki Chem.* **8**, 71; *C.* **1928** II, 2143). Beim Erhitzen mit Azodicarbonsäurediäthylester in Alkohol im Rohr auf 100° erhält man neben Hydrazodicarbonsäurediäthylester und anderen Produkten geringe Mengen einer Verbindung $C_{32}H_{35}O_8N_5$ (Nadeln aus Tetrachloräthan; F: 250—252°) (DIELS, *A.* **429**, 25). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz einer Spur Salpetersäure rotbraun (BACKER, *R.* **40**, 589). — Anwendung zum Nachweis von Chloraten, Nitraten und Nitriten: F. J. WELCHER, Organic analytical reagents, Bd. II [New York 1947], S. 354.

E I 536, Z. 24 v. u. statt „2 Atomen Jod" lies „2 Mol Jod".

Verbindung mit 2.7-Dinitro-anthrachinon $C_{20}H_{15}N + C_{14}H_6O_6N_2$. Grüne Nadeln (aus Xylol). F: 176—177° (BÖRNSTEIN, SCHLIEWIENSKY, SZCZESNY-HEYL, *B.* **59**, 2815).

[β-Oxy-äthyl]-β-naphthylamin, β-[β-Naphthylamino]-äthylalkohol $C_{12}H_{13}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (H 1280). *B.* Beim Erwärmen von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) mit β-Amino-äthylalkohol und $NaHSO_3$-Lösung auf 90° (I. G. Farbenind., D.R.P. 442310; *C.* **1927** II, 637; *Frdl.* **15**, 324). — Gibt mit salpetriger Säure eine schwache Gelbgrünfärbung und einen Niederschlag.

b) Kupplungsprodukte aus β-Naphthylamin und Oxo-Verbindungen sowie Oxy-oxo-Verbindungen.

Acrolein-β-naphthylimid $C_{13}H_{11}N = C_{10}H_7 \cdot N{:}CH \cdot CH{:}CH_2$[1]. *B.* Aus β-Naphthylamin und Acrolein (HÄGGLUND, *Cellulosech.* **6**, 32; *C.* **1925** II, 161). — F: 104°.

Crotonaldehyd-β-naphthylimid $C_{14}H_{13}N = C_{10}H_7 \cdot N{:}CH \cdot CH{:}CH \cdot CH_3$[1]. *B.* Aus β-Naphthylamin und Crotonaldehyd (HÄGGLUND, *Cellulosech.* **6**, 32; *C.* **1925** II, 161). — F: 104°.

---

[1]) Nur durch Stickstoff-Bestimmung charakterisiert.

[2.4.6-Trinitro-α-oxy-benzyl]-β-naphthylamin, „2.4.6-Trinitro-benzaldehyd-β-naphthylamin" $C_{17}H_{12}O_7N_4 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CH(OH)\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-benzaldehyd und β-Naphthylamin in verd. Alkohol (LOWY, BALZ, *Am. Soc.* **48**, 344). — Rötlichbraun. Löslich in Alkohol und Chloroform. — Geht beim Erwärmen in 2.4.6-Trinitro-benzaldehyd-β-naphthylimid über.

Benzyliden-β-naphthylamin, Benzaldehyd-β-naphthylimid $C_{17}H_{13}N = C_{10}H_7\cdot N{:}CH\cdot C_6H_5$ (H 1281; E I 536). Schmelzdiagramm des Systems mit Benzyliden-α-naphthylamin (Eutektikum bei ca. 58° und 33% Benzyliden-β-naphthylamin): RHEINBOLDT, KIRCHEISEN, *J. pr.* [2] **113**, 209. — Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Aluminium in Äther α.α'-Bis-[β-naphthylamino]-dibenzyl vom Schmelzpunkt 220° und andere Produkte (CIUSA, ZERBINI, *G.* **50** II, 325). Liefert mit 1 Mol Chlor in Tetrachlorkohlenstoff unterhalb 30° ein citronengelbes Dichlorid, das beim Erhitzen mit Pyridin und ca. 20%iger Salzsäure in 1-Chlor-naphthylamin-(2) übergeht (FRANZEN, STÄUBLE, *J. pr.* [2] **103**, 380). Beim Kochen von Benzyliden-β-naphthylamin mit 1 Mol Oxalessigester in Alkohol (vgl. H 1281) erhielt CIUSA (*G.* **52** II, 44) [α-(β-Naphthylamino)-benzyl]-oxalessigsäure-diäthylester, geringe Mengen dimeres Benzyliden-β-naphthylamin (s. u.) und sehr geringe Mengen 2-Phenyl-5.6-benzo-chinolin-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester (Syst. Nr. 3300).

Dimeres Benzyliden-β-naphthylamin $C_{34}H_{26}N_2 = (C_{10}H_7\cdot N{:}CH\cdot C_6H_5)_2$. Zur Konstitution vgl. BODFORSS, *A.* **455**, 46. — *B.* s. o. Entsteht in besserer Ausbeute beim Kochen einer alkoh. Lösung von Benzaldehyd, β-Naphthylamin und Oxalessigester (CIUSA, *G.* **52** II, 45). — Nadeln (aus Ligroin). F: 200° (C.). Unlöslich in Wasser, Äther, Chloroform und Aceton, löslich in Benzol; unlöslich in Alkalilaugen und verd. Säuren (C.). — Gibt beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure Benzaldehyd und β-Naphthylamin (C.; vgl. B.).

[2.4.6-Trinitro-benzyliden]-β-naphthylamin, 2.4.6-Trinitro-benzaldehyd-β-naphthylimid $C_{17}H_{10}O_6N_4 = C_{10}H_7\cdot N{:}CH\cdot C_6H_2(NO_2)_3$[1]. *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-benzaldehyd und β-Naphthylamin in Eisessig auf dem Wasserbad (LOWY, BALZ, *Am. Soc.* **48**, 345). — Gelbe, lichtempfindliche Krystalle (aus Eisessig). F: 192°.

Cinnamyliden-β-naphthylamin, Zimtaldehyd-β-naphthylimid $C_{19}H_{15}N = C_{10}H_7\cdot N{:}CH\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_5$ (H 1282; E I 537). F: 120° (HÄGGLUND, *Cellulosech.* **6**, 32; *C.* **1925** II, 161). Photoelektrisches Verhalten bei Ultraviolett-Bestrahlung: GALLAGHER, *Bl.* [4] **29**, 967, 971. — Bei der Behandlung mit alkoh. Salzsäure entsteht das salzsaure Salz einer Verbindung $C_{28}H_{23}ON$ (s. u.) (H.).

Dibromid des Cinnamyliden-β-naphthylamins $C_{19}H_{15}NBr_2$ (H 1282). F: 210—213° (Zers.) (HÄGGLUND, *Cellulosech.* **6** [1925], 31).

Verbindung $C_{28}H_{23}ON$. *B.* s. o. Das Hydrochlorid entsteht auch beim Sättigen einer Lösung von Zimtaldehyd in Alkohol mit Chlorwasserstoff und folgendem Zufügen einer alkoh. Lösung von β-Naphthylamin (HÄGGLUND, *Cellulosech.* **6**, 33; *C.* **1925** II, 161). — $C_{28}H_{23}ON + HCl$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 220° (Zers.). — $C_{28}H_{23}ON + HCl + 0,5\,CHCl_3$. Gelbe Blättchen (aus Chloroform).

1-Phenyl-pentadien-(1.3)-al-(5)-β-naphthylimid $C_{21}H_{17}N = C_{10}H_7\cdot N{:}CH\cdot CH{:}CH\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Phenyl-pentadien-(1.3)-al-(5) und β-Naphthylamin in Alkohol (VORLÄNDER, DAEHN, *B.* **62**, 542). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 145° (korr.). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rote Färbung.

Diphenylmethylen-β-naphthylamin, Benzophenon-β-naphthylimid $C_{23}H_{17}N = C_{10}H_7\cdot N{:}C(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Benzophenon-anil mit β-Naphthylamin auf 120—180°, zuletzt unter vermindertem Druck (REDDELIEN, *B.* **54**, 3124). — Grünlichgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 96,5°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Äther, schwer in Alkohol, sehr schwer in Ligroin. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe. — Wird durch wäßr. Salzsäure beim Kochen, durch alkoh. Salzsäure in der Kälte in Benzophenon und β-Naphthylamin gespalten.

2-[β-Naphthylimino-methyl]-l-epicampher bzw. **2-[β-Naphthylamino-methylen]-l-epicampher** $C_{21}H_{23}ON$, Formel I bzw. II (sterisch dem d-Campher entsprechend). *B.* Aus 2-Oxymethylen-l-epicampher (E II 7, 560) und β-Naphthylamin in wäßrig-alkoholischer Essigsäure

```
    H2C—C(CH3)—CH·CH:N·C10H7            H2C—C(CH3)—C:CH·HN·C10H7
I.   |   C(CH3)2  |                II.   |   C(CH3)2  |
    H2C—CH———CO                         H2C—CH———CO
```

(PERKIN, TITLEY, *Soc.* **119**, 1100). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 109—110°. Zeigt Mutarotation; $[\alpha]_D$: —202,5° (Anfangswert) → —222,5° (Endwert nach 24 Stdn.) (Benzol; c = 0,6). — Die Lösung in Benzol ist im Dunkeln unverändert haltbar.

[1]) Vgl. dazu den Artikel [2.4.6-Trinitro-benzyliden]-anilin, S. 114.

1-β-Naphthylimino-1.2-dibenzoyl-äthan bzw. **α-[β-Naphthylamino]-α.β-dibenzoyl-äthylen** $C_{26}H_{19}O_2N = C_{10}H_7 \cdot N:C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ bzw. $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C(CO \cdot C_6H_5):CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dibenzoylacetylen und β-Naphthylamin in Benzol (DUPONT, *Bl.* [4] **41**, 1170). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 143°.

Salicyliden-β-naphthylamin, Salicylaldehyd-β-naphthylimid $C_{17}H_{13}ON = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (H 1283; E I 537). Ist stark tribolumineseent (GHIGI, *G.* **57**, 288). Photoelektrisches Verhalten bei Ultraviolett-Bestrahlung: GALLAGHER, *Bl.* [4] **29**, 966, 971; vgl. a. ZANELLA, *G.* **54**, 250. Geschwindigkeit und Temperaturkoeffizient der photochemischen Umwandlung der gelben und roten Form: SENIER, SHEPHEARD, CLARKE, *Soc.* **101** [1912], 1953; PADOA, MINGANTI, *R.A.L.* [5] **22** II [1913], 500; *G.* **45** I, 16; P., FORESTI, *R.A.L.* [5] **22** II, 578; *G.* **45** I, 21.

3.5-Dibrom-salicylaldehyd-β-naphthylimid $C_{17}H_{11}ONBr_2 = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$. *B.* Beim Verschmelzen von 3.5-Dibrom-salicylaldehyd mit 1 Mol β-Naphthylamin (BREWSTER, *Am. Soc.* **46**, 2465). — Krystalle (aus Butylalkohol). F: 171°. Leicht löslich in Toluol, schwer in Butylalkohol. Unlöslich in Natronlauge.

Anisyliden-β-naphthylamin, Anisaldehyd-β-naphthylimid $C_{18}H_{15}ON = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (H 1283; E I 537). Photoelektrisches Verhalten bei Ultraviolett-Bestrahlung: GALLAGHER, *Bl.* [4] **29**, 968, 971. — Pikrat. Gelb. F: 185—186° (WAYNE, COHEN, *Soc.* **127**, 458).

4-Methoxy-zimtaldehyd-β-naphthylimid $C_{20}H_{17}ON = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-zimtaldehyd und β-Naphthylamin in Alkohol (VORLÄNDER, GIESELER, *J. pr.* [2] **121**, 240). — Gelbe Blättchen (aus Benzol). F: 171°.

β-Naphthylimid des 4-Methoxy-cinnamylidenacetaldehyds $C_{22}H_{19}ON = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (VORLÄNDER, GIESELER, *J. pr.* [2] **121**, 244). — Gelbe Blättchen (aus Benzol). F: 162° (korr.); die Schmelze ist enantiotrop krystallinisch-flüssig und klärt sich bei 200° (korr.).

5-Chlor-vanillin-β-naphthylimid $C_{18}H_{14}O_2NCl = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_6H_2Cl(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (HANN, SPENCER, *Am. Soc.* **49**, 537). — Krystalle (aus Alkohol oder Chloroform). F: 130—131° (korr.). — Liefert mit Brom in Chloroform ein orangefarbenes, bei 150—155° (korr.; Zers.) schmelzendes Dibromid. — Pikrat $C_{18}H_{14}O_2NCl + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 214° (korr.; Zers.).

5-Jod-vanillin-β-naphthylimid $C_{18}H_{14}O_2NI = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_6H_2I(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (HANN, *J. Washington Acad.* **14**, 85; *C.* **1924** I, 2110). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol); gibt beim Zerreiben ein tiefgelbes Pulver. F: 163°. — Färbt sich bei Ultraviolett-Bestrahlung rasch dunkelbraun.

c) Kupplungsprodukte aus β-Naphthylamin und Carbonsäuren.

Ameisensäure-β-naphthylamid, Formyl-β-naphthylamin, β-Formnaphthalid $C_{11}H_9ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CHO$ (H 1284; E I 538). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Dekalin bei 200—220° und ca. 20 Atm. Druck und folgenden Verseifung 6-Amino-tetralin (CASSELLA & Co., D.R.P. 479401; *Frdl.* **16**, 668). — Anwendung zur Darstellung von Acridinfarbstoffen: AGFA, D.R.P. 346963; *Frdl.* **13**, 371.

Essigsäure-β-naphthylamid, Acetyl-β-naphthylamin, β-Acetnaphthalid $C_{12}H_{11}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 1284; E I 538). *B.* Beim Erwärmen von Methyl-β-naphthyl-ketoxim mit Phosphorpentachlorid in Petroläther (PFAU, OFNER, *Helv.* **9**, 671). — *Darst.* Durch 1-stdg. Kochen von β-Naphthylamin mit 5 Tln. 50%iger Essigsäure und 1 Tl. Acetanhydrid (HODGSON, KILNER, *Soc.* **1926**, 8). — F: 132° (VORLÄNDER, HABERLAND, *B.* **58**, 2654). Fluorescenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* **42**, 2004. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Dekalin bei 200—220° und ca. 20 Atm. Druck 6-Acetamino-tetralin (CASSELLA & Co., D.R.P. 479401; *Frdl.* **16**, 667). β-Acetnaphthalid gibt bei der Einführung einer Nitrogruppe durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure in Eisessig (vgl. H 1284) N-Acetyl-1-nitro-naphthylamin-(2) als Hauptprodukt neben geringeren Mengen N-Acetyl-6-nitro-naphthylamin-(2) und N-Acetyl-8-nitro-naphthylamin-(2) (VESELÝ, JAKEŠ, *Bl.* [4] **33**, 944; vgl. SAUNDERS, HAMILTON, *Am. Soc.* **54** [1932], 637); trägt man das bei der Mononitrierung als leichter löslichen Anteil erhaltene Gemisch von N-Acetyl-6-nitro- und N-Acetyl-8-nitro-naphthylamin-(2) in Salpetersäure (D: 1,5) ein, so erhält man N-Acetyl-1.6-dinitro-naphthylamin-(2) und N-Acetyl-1.8-dinitro-naphthylamin-(2) (BELL, *Soc.* **1929**, 2785).

Thioessigsäure-β-naphthylamid $C_{12}H_{11}NS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot CH_3$ (H 1284; E I 538). Schwer löslich in Äther (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **7**, 309; *C.* **1928** I, 1765). — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung äquimolekularer Mengen Thioessigsäure-β-naphthylamid und Benzonitril in Äther erhält man β-Acetnaphthalid, Thiobenzamid und geringe Mengen

N-Thiobenzoyl-benzamidin (E II 9, 291) (I., *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 10, 197; *C.* 1927 II, 1268). — $2C_{12}H_{11}NS + HgCl_2$. Blaßgelb. F: 118°; die gelbe Schmelze färbt sich bei 191° rot und zersetzt sich bei 225° (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chim. Res.* 7, 309). Schwer löslich in Äther.

Essigsäure - [äthyl - β - naphthylamid], Acetyl - äthyl - β - naphthylamin $C_{14}H_{15}ON = C_{10}H_7 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ (H 1285). F: 49—50° (KROLLPFEIFFER, *A.* 430, 199). $D_4^{23,1}$: 1,0893; $n_\alpha^{23,1}$: 1,5961; $n_D^{23,1}$: 1,6031; $n_\beta^{23,1}$: 1,6226; $n_\gamma^{23,1}$: 1,6404 (unterkühlt) (K., *A.* 430, 210). Dichte und Brechungsindices von Lösungen in Chinolin: K.

Essigsäure-[phenyl-β-naphthylamid], Acetyl-phenyl-β-naphthylamin $C_{18}H_{15}ON = C_{10}H_7 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ (H 1285; E I 538). Beim Einleiten von Stickstoffdioxyd in eine Lösung in feuchtem Äther entstehen Phenyl-β-naphthylamin und N-Phenyl-3-nitro-naphthylamin-(2)(?); bei gleicher Behandlung einer alkoh. Lösung sowie bei der Einw. von Salpetersäure in Gegenwart von Isoamylnitrit erhält man N-[2.4-Dinitro-phenyl]-1-nitro-naphthylamin-(2) und x-Trinitro-[phenyl-β-naphthylamin] vom Schmelzpunkt 179—180° (S. 716) (RYAN, DRUMM, *Pr. irish Acad.* 34 [B] [1917/19], 168; *Chem. Abstr.* 13 [1919], 563). N-Phenyl-3-nitro-naphthylamin-(2)(?) bildet sich auch bei der Einw. von 3 Tln. Salpetersäure (D: 1,43) (R., D., *Pr. irish Acad.* 34 [B], 169).

Thio-n-valeriansäure-β-naphthylamid $C_{15}H_{17}NS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Naphthylsenföl und Butylmagnesiumbromid in Äther (WORRALL, *Am. Soc.* 47, 2975). — Tafeln. F: 79—80°.

Benzoesäure-β-naphthylamid, Benzoyl-β-naphthylamin, β-Benznaphthalid $C_{17}H_{13}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 1286; E I 539). *B.* Beim Kochen von 2-Brom-naphthalin und Benzamid mit Kaliumcarbonat und Kupferpulver in Nitrobenzol (LOEVENICH, LOESER, *B.* 60, 323). — F: 156,5—157° (korr.) (L., L.). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel-Kieselgur in Dekalin bei 170° und 15—30 Atm. Druck 6-Benzamino-tetralin (CASSELLA & Co., D.R.P. 479401; *Frdl.* 16, 668).

Thiobenzoesäure - β - naphthylamid, β - Thiobenznaphthalid $C_{17}H_{13}NS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot C_6H_5$ [1]). *B.* Beim Kochen von Benzoesäure-β-naphthylamid mit Phosphorpentasulfid in Solventnaphtha (RIVIER, SCHNEIDER, *Helv.* 3, 126) oder in Toluol (FRIES, *A.* 454, 261). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol), hellgelbe Blättchen (aus Eisessig oder Benzol). F: 160—162° (R., SCH.), 152° (F.). Leicht löslich in Aceton, schwerer in Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol und Äther (F.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe; löst sich in verd. Alkalien langsam, bei Gegenwart von Alkohol rasch (F.). — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung äquimolekularer Mengen Thiobenzoesäure-β-naphthylamid und Benzonitril in Äther erhält man N-Thiobenzoyl-benzamidin, Benzoesäure-β-naphthylamid und Thiobenzamid (ISHIKAWA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 10, 196; *C.* 1927 II, 1268). — $C_{17}H_{13}NS + HgCl_2$. Hellgelb. F: 184—187° (unter Rotfärbung) (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 309; *C.* 1928 I, 1765).

4-Brom-benzoylderivat des Butyl-β-naphthylamins $C_{21}H_{20}ONBr = C_{10}H_7 \cdot N(CO \cdot C_6H_4Br) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 125° (REILLY, DRUMM, O'SULLIVAN, *J. Soc. chem. Ind.* 46 [1927], 437 T; *C.* 1928 I, 345).

Benzoesäure - [phenyl - β - naphthylamid], Benzoyl - phenyl - β - naphthylamin $C_{23}H_{17}ON = C_{10}H_7 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 1287). *B.* Durch Erhitzen von N-Phenyl-benzimino-β-naphthyläther (S. 156) auf 280—310° (CHAPMAN, *Soc.* 1927, 1746). — F: 147°.

Benzoesäure-[benzyl-β-naphthylamid], Benzoyl-benzyl-β-naphthylamin $C_{24}H_{19}ON = C_{10}H_7 \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzyl-β-naphthylamin und Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (CIUSA, CREMONINI, *G.* 58, 155). — Blättchen (aus Alkohol). F: 115°. — Erhöht die Körpertemperatur (BALDONI, *G.* 58, 153 Anm. 3).

N.N'-Di-β-naphthyl-benzamidin $C_{27}H_{20}N_2 = C_{10}H_7 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ (H 1288). *B.* Durch Erwärmen von Benzoesäure-β-naphthylimid-chlorid (H 1287) mit β-Naphthylamin in Chloroform auf dem Wasserbad (RIVIER, SCHNEIDER, *Helv.* 3, 132).

N-Benzoyl-β-thiobenznaphthalid $C_{24}H_{17}ONS = C_{10}H_7 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CS \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid in Chloroform auf β-Thiobenznaphthalid in 1,7n-alkoholischer Kalilauge (RIVIER, SCHNEIDER, *Helv.* 3, 122, 133). — Rote Krystalle. F: 129—130°. — Wird von äther. Salzsäure, konz. Schwefelsäure und alkoh. Kalilauge gespalten.

[1]) Eine von KINDLER (*A.* 431, 224) unter dieser Formel beschriebene Verbindung vom Schmelzpunkt 106—107° hat sich als 2-Phenyl-[naphtho-2.'1':4.5-thiazol] (Syst. Nr. 4202) erwiesen (VAN ALPHEN, DROST, *R.* 68 [1949], 301).

α-Naphthoesäure-β-naphthylamid $C_{21}H_{15}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Behandeln von α.β-Dinaphthylketoxim (E II 7, 354) mit Phosphorpentachlorid in Äther und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eiswasser (BECKMANN, LIESCHE, CORRENS, *B.* **56**, 353). Aus α-Naphthoylchlorid und β-Naphthylamin in Benzol (B., L., C., *B.* **56**, 354). — Nadeln (aus Alkohol). F: 200°.

β-Naphthoesäure-β-naphthylamid $C_{21}H_{15}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Behandeln von β.β-Dinaphthylketoxim (E II 7, 354) mit Phosphorpentachlorid in Äther und Kochen des Reaktionsprodukts mit 10%iger Natronlauge (BECKMANN, LIESCHE, CORRENS, *B.* **56**, 352). Aus β-Naphthoylchlorid und β-Naphthylamin in Benzol (B., L., C.). — Nadeln (aus Chloroform). F: 239°.

Dibenzylessigsäure-β-naphthylamid $C_{26}H_{23}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus β-Naphthylamin und Dibenzylacetylchlorid in Äther (MAXIM, *Bl.* [4] **39**, 1028). — Krystalle (aus Alkohol). F: 145°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser.

Oxalsäure-chlorid-β-naphthylamid, β-Naphthyl-oxamidsäure-chlorid $C_{12}H_8O_2NCl = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot COCl$. *B.* Aus β-Naphthylamin-hydrochlorid und Oxalylchlorid in Chlorbenzol bei Raumtemperatur (I. G. Farbenind., D.R.P. 463140; *C.* **1928** II, 1616; *Frdl.* **16**, 362). — Nadeln (aus Benzol). F: 114—115° (Zers.). — Liefert bei der Einw. von Aluminiumchlorid in Nitrobenzol bei 40—80° 4.5-Benzo-isatin (I. G. Farbenind., D.R.P. 448946; *C.* **1927** II, 2229; *Frdl.* **15**, 615).

Oxalsäure-bis-β-naphthylamid, N.N'-Di-β-naphthyl-oxamid $C_{22}H_{16}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ (H 1288). *B.* Beim Erhitzen von Oxalsäurediäthylester mit β-Naphthylamin auf 250—285° (STAUDINGER, GOLDSTEIN, SCHLENKER, *Helv.* **4**, 361).

Thiooxalsäure-β-naphthylamid-nitril, N-β-Naphthyl-thiooxamidsäurenitril $C_{12}H_8N_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot CN$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von β-Naphthylsenföl mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol (REISSERT, BRÜGGEMANN, *B.* **57**, 987; KALLE & Co., D.R.P. 410471; *C.* **1925** I, 2187; *Frdl.* **15**, 230). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 157—158°.

Oxalsäure-bis-[β-naphthylimid-chlorid] $C_{22}H_{14}N_2Cl_2 = C_{10}H_7 \cdot N:CCl \cdot CCl:N \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Kochen von Oxalsäure-bis-β-naphthylamid mit Phosphorpentachlorid in Benzol (STAUDINGER, GOLDSTEIN, SCHLENKER, *Helv.* **4**, 361). — Gelbe Blättchen (aus Benzol). F: 210° bis 211° (Zers.). Sehr schwer löslich. — Gegen Wasser und Alkohol ziemlich beständig; wird beim Kochen mit Eisessig quantitativ in Oxalsäure-bis-β-naphthylamid und Chlorwasserstoff gespalten.

Malonsäure-bis-β-naphthylamid, N.N'-Di-β-naphthyl-malonamid $C_{23}H_{18}O_2N_2 = (C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO)_2CH_2$ (H 1289). *B.* Durch Erhitzen von β-Naphthylamin mit Malonester (vgl. H 1289) auf 140—170° (NAIK, *Soc.* **119**, 1236). — Gibt mit Schwefeldichlorid SCl_2 in Benzol Chlor-mercapto-malonsäure-bis-β-naphthylamid(?) (S. 725) (N., JADHAV, *J. indian chem. Soc.* **3**, 269; *C.* **1927** I, 1456). Beim Kochen mit Dischwefeldichlorid S_2Cl_2 in Benzol entsteht „Dithio-mesoxo-β-naphthylamid" $C_{23}H_{16}O_2N_2S_2 = (C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO)_2CS_2$(?) (F: 204°; Zers.), das beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,15) in ein Tetranitroderivat $C_{23}H_{12}O_{10}N_6S_2$ (hellgelb; zersetzt sich bei 195°) übergeht (N.).

Cyanessigsäure-β-naphthylamid $C_{13}H_{10}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Durch Erhitzen von Cyanessigester mit β-Naphthylamin auf 160—170° (NAIK, BHAT, *J. indian chem. Soc.* **4**, 550; *C.* **1928** I, 1759). — Krystalle (aus Alkohol). F: 174°. Leicht löslich in Essigester, Eisessig und Aceton, schwer in Tetrachlorkohlenstoff und Äther, unlöslich in Petroläther.

α-Methyl-glutarsäure-bis-β-naphthylamid $C_{26}H_{24}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Kochen von α-Methyl-glutarsäure mit überschüssigem β-Naphthylamin (v. AUWERS, *A.* **443**, 311). Neben α-Methyl-glutarsäure-β-naphthylimid beim Erhitzen von α-Methyl-glutarsäure-mono-β-naphthylamid (Gemisch von Isomeren, H 1290) auf Siedetemperatur (v. AU.). — Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 227—228°.

Mono-β-naphthylamid der niedrigerschmelzenden (maleinoiden) α.α'-Dimethyl-glutarsäure, meso-α.α'-Dimethyl-glutarsäure-mono-β-naphthylamid $C_{17}H_{19}O_3N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (H 1290). Gibt beim Erhitzen auf Siedetemperatur meso-α.α'-Dimethyl-glutarsäure-β-naphthylimid (Syst. Nr. 3201) und geringere Mengen meso-α.α'-Dimethyl-glutarsäure-bis-β-naphthylamid (v. AUWERS, *A.* **443**, 312; vgl. v. AUWERS, OSWALD, THORPE, *A.* **285** [1895], 238).

Bis-β-naphthylamid der niedrigerschmelzenden (maleinoiden) α.α'-Dimethyl-glutarsäure, meso-α.α'-Dimethyl-glutarsäure-bis-β-naphthylamid $C_{27}H_{26}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ (H II 1290). *B.* Neben überwiegenden Mengen α.α'-Dimethyl-glutarsäure-β-naphthylimid (Syst. Nr. 3201) beim Kochen von meso-α.α'-Dimethyl-glutarsäure (E II 2, 591) mit überschüssigem β-Naphthylamin (v. AUWERS, *A.* **443**, 312).

α-Brom-fumarsäure-α'-[β-naphthylamid] $C_{14}H_{10}O_3NBr = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH{:}CBr \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von α-Brom-fumarsäure-α-chlorid-α'-[β-naphthylamid] (s. u.) mit verd. Alkalien (Anschütz, *A.* **461**, 184). — Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich von 160° an, schmilzt bei 176—177° unter Braunfärbung.

α-Brom-fumarsäure-α-methylester-α'-[β-naphthylamid] $C_{15}H_{12}O_3NBr = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH{:}CBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Gelb, krystallinisch. Zersetzt sich von 116—117° an (Anschütz, *A.* **461**, 185).

α-Brom-fumarsäure-α-chlorid-α'-[β-naphthylamid] $C_{14}H_9O_2NClBr = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH{:}CBr \cdot COCl$. Konstitution nach Anschütz, *A.* **461**, 184. — *B.* Neben Bromfumarsäure-di-β-naphthylamid bei langsamem Zusatz der berechneten Menge β-Naphthylamin in Äther zu einer äther. Lösung von Bromfumarsäuredichlorid (Anschütz, *A.* **461**, 184). — Orangerote Krystalle. F: 160°.

Bromfumarsäure-di-β-naphthylamid $C_{24}H_{17}O_2N_2Br = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CBr{:}CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbgrüne Krystalle (aus Essigester). F: 234° (Anschütz, *A.* **461**, 184).

Brommaleinsäure-mono-β-naphthylamid $C_{14}H_{10}O_3NBr = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CBr{:}CH \cdot CO_2H$ oder $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH{:}CBr \cdot CO_2H$. *B.* Aus Brommaleinsäureanhydrid und β-Naphthylamin in Äther (Anschütz, *A.* **461**, 186). — Gelb. F: 173°. — Gibt bei der Einw. von Acetylchlorid Brommaleinsäure-β-naphthylimid (Syst. Nr. 3202).

Brommaleinsäure-methylester-β-naphthylamid $C_{15}H_{12}O_3NBr = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CBr{:}CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ oder $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH{:}CBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Gelbe Krystalle (aus Methanol). F: 112° (Anschütz, *A.* **461**, 186).

Cyclopentan-essigsäure-(1)-[α-propionsäure]-(1)-mono-β-naphthylamid (?) $C_{20}H_{23}O_3N =$ $H_2C \cdot CH_2 \diagdown C \diagup CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ / $H_2C \cdot CH_2 \diagup \quad \diagdown CH_2 \cdot CO_2H$ (?). *B.* Aus Cyclopentan-essigsäure-(1)-[α-propionsäure]-(1)-anhydrid und β-Naphthylamin (Bardhan, *Soc.* **1928**, 2597). — Nadeln. F: 133—134°. — Gibt beim Erhitzen auf 180° das entsprechende β-Naphthylimid.

[d-Camphersäure]-α-[β-naphthylamid], N-β-Naphthyl-α-campheramidsäure $C_{20}H_{23}O_3N =$ $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot HC \langle {CH_2 — CH_2 \atop C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3) \cdot CO_2H}$ (E I 540). *B.* Wird aus [d-Camphersäure]-anhydrid und β-Naphthylamin am besten durch Erhitzen ohne Lösungsmittel erhalten (Singh, Puri, *Soc.* **1926**, 506). — F: 212—213°. $[M]_D^{14-15}$: +229°, +246° und +213° (Alkohol, Methanol und Aceton; c = 1).

Phthalsäure-mono-β-naphthylamid, N-β-Naphthyl-phthalamidsäure $C_{18}H_{13}O_3N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 1291; E I 540). Krystallisiert aus Alkohol in der Wärme in Prismen, in der Kälte in Blättchen, aus Benzol in Prismen. F: 198—200° (Zers.) (Bistrzycki, Risi, *Helv.* 8, 819, 820). — $Ba(C_{18}H_{12}O_3N)_2$ (Crippa, Galimberti, *G.* 58, 737).

α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure-mono-β-naphthylamid $C_{26}H_{21}O_3N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO.CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

a) Inaktive Form. *B.* Aus dl-α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure-anhydrid und β-Naphthylamin in Benzol (Wren, Wright, *Soc.* **1929**, 137). — Krystalle (aus Alkohol). F: 201—202°. — Spaltung in die optisch-aktiven Komponenten s. im folgenden Anschnitt.

b) Rechtsdrehende Form. *B.* Durch Umsetzung der inaktiven Form mit Chinin in siedendem absolutem Alkohol; das Salz der rechtsdrehenden Form ist schwer löslich (Wren, Wright, *Soc.* **1929**, 137). — Nadeln (aus 80%igem Alkohol). F: 188°. $[\alpha]_D^{15,5}$: +386,9° (Aceton; c = 0,7). — Gibt beim Kochen mit Alkohol, der etwas Chlorwasserstoff enthält, rechtsdrehendes α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure-β-naphthylimid (Syst. Nr. 3225).

c) Linksdrehende Form. *B.* Aus linksdrehendem α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure-anhydrid und β-Naphthylamin in Benzol (Wren, Wright, *Soc.* **1929**, 140). — Nadeln (aus 80%igem Alkohol). F: 188—188,5°. $[\alpha]_D^{17,5}$: —388,2° (Aceton; c = 0,7). [Behrle]

d) Kupplungsprodukte aus β-Naphthylamin und Kohlensäure.

β-Naphthylcarbamidsäure-oleylester, β-Naphthylcarbamidsäureester des Oleinalkohols $C_{29}H_{43}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH{:}CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 44—45° (André, François, *C. r.* **185**, 281; *F.*, *C.* **1929** II, 2278).

β-Naphthylcarbamidsäure-elaidylester, β-Naphthylcarbamidsäureester des Elaidinalkohols $C_{29}H_{43}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH{:}CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. F: 71° (André, François, *C. r.* **185**, 281; *F.*, *C.* **1929** II, 2278).

β-Naphthylcarbamidsäureester des Stearolalkohols $C_{29}H_{41}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_8 \cdot C{:}C \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. F: 71,5° (André, François, *C. r.* **185**, 388; *F.*, *C.* **1929** II, 2278).

N.N'-Di-β-naphthyl-harnstoff $C_{21}H_{16}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ (H 1292). *B.* Beim Kochen von Harnstoff mit β-Naphthylamin oder β-Naphthylaminhydrochlorid in Wasser (DAVIS, *Pr. nation. Acad. USA.* **11** [1925], 69). Beim Erhitzen von Harnstoff mit β-Naphthylamin auf 160° (DAVIS, UNDERWOOD, *Am. Soc.* **44**, 2601; D.). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Acetessigester mit 2 Mol β-Naphthylamin auf 150—180° (GIBSON, Mitarb., *Soc.* **1926**, 2257). — Nadeln (aus Nitrobenzol, Aceton oder Essigester). F: 301—302° (SEN, BASU, *J. indian chem. Soc.* **6**, 316; *C.* **1929** II, 1007), 296° (Zers.) (D., U.); zersetzt sich bei 293—294° (GI., Mitarb.).

N.N'-Di-β-naphthyl-guanidin $C_{21}H_{17}N_3 = (C_{10}H_7 \cdot NH)_2C{:}NH$ bzw. $C_{10}H_7 \cdot N{:}C(NH_2) \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ (E I 540). *B.* Aus β-Naphthylamin und Bromcyan in Wasser bei 80—85° (NAUNTON, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 378 T; *C.* **1927** I, 368). — Nadeln (aus Alkohol). F: 200—200,5°. — Verhalten als Vulkanisationsbeschleuniger: N.

β-Naphthyl-thioharnstoff $C_{11}H_{10}N_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ (H 1294). Liefert bei der Einw. von Brom in Chloroform und folgenden Reduktion mit schwefliger Säure 2-Amino-[naphtho-2'.1':4.5]-thiazol (Syst. Nr. 4281) (HUNTER, *Soc.* **1926**, 1400).

N-Allyl-N'-β-naphthyl-thioharnstoff $C_{14}H_{14}N_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH_2$. *B.* Neben N.N'-Di-β-naphthyl-thioharnstoff beim Kochen von β-Naphthylamin mit Allylsenföl in Toluol (MUDROVČIĆ, *Z. wiss. Phot.* **26**, 172 Anm. 2; *C.* **1929** I, 22). — Stäbchen. F: 106° bis 108°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — Wirkung auf das Ausbleichen von Farbstoffen im Licht: M.

N-[Δ²-Cyclopentenyl]-N'-β-naphthyl-thioharnstoff $C_{16}H_{16}N_2S =$ $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot HC\langle{}^{CH:CH}_{CH_2 \cdot CH_2}\rangle$. *B.* Aus Δ²-Cyclopentenyl-senföl (S. 33) und β-Naphthylamin (v. BRAUN, KÜHN, *B.* **60**, 2555). — Amorphes Pulver (aus Benzol + Petroläther).

N-Phenyl-N'-β-naphthyl-thioharnstoff $C_{17}H_{14}N_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ (H 1294). Das bei 182—183° schmelzende Präparat von WHEELER, SANDERS (*Am. Soc.* **22**, 274; WH., *Am. Soc.* **23**, 224, 226; vgl. H 1294) ist unreiner N.N'-Di-β-naphthyl-thioharnstoff gewesen (HUNTER, JONES, *Soc.* **1930**, 945). — Liefert bei der Einw. von konz. Phosphorsäure β-Naphthylsenföl und wenig Phenylsenföl (REISSERT, BRÜGGEMANN, *B.* **57**, 988).

N.N'-Di-β-naphthyl-thioharnstoff $C_{21}H_{16}N_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ (H 1295; E I 540). *B.* Aus β-Naphthylamin und Schwefelkohlenstoff (vgl. H 1295) in Gegenwart von Schwefeldichlorid (SNEDKER, *J. Soc. chem. Ind.* **44**, 76 T; *C.* **1925** I, 1707). — F: 201—202° (NAUNTON, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 377 T; *C.* **1927** I, 368). Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln (MUDROVČIĆ, *Z. wiss. Phot.* **26**, 172 Anm. 2; *C.* **1929** I, 22). — Wirkung auf das Ausbleichen von Farbstoffen im Licht: M. Verharzt beim Erhitzen auf 230—240° (HERZOG, *Öst. Chemiker-Ztg.* **24**, 78; *C.* **1921** IV, 360). Bei der Einw. von Brom in Chloroform und folgenden Reduktion mit schwefliger Säure entsteht 2-β-Naphthylamino-[naphtho-2'.1':4.5-thiazol] (Syst. Nr. 4281) (HUNTER, *Soc.* **127**, 2273, 2274). Wird durch alkoh. Ammoniak in β-Naphthyl-thioharnstoff und β-Naphthylamin gespalten (N.). — Verhalten als Vulkanisationsbeschleuniger: N.

N-β-Naphthyl-N'-acetyl-thioharnstoff $C_{13}H_{12}ON_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (vgl. H 1295). *B.* Durch Lösen von β-Naphthyl-thioharnstoff in überschüssigem Acetanhydrid bei 80° (HUNTER, JONES, *Soc.* **1930**, 943). — F: 171—172°.

[α-Naphthylaminothioformyl]-hydrazin, 4-β-Naphthyl-thiosemicarbazid $C_{11}H_{11}N_3S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH_2$. Liefert mit ω-Brom-acetophenon in siedendem Alkohol das Hydrobromid des 2-β-Naphthylimino-5-phenyl-2.3-dihydro-1.3.4-thiodiazins (Syst. Nr. 4548) (BOSE, *J. indian chem. Soc.* **2**, 110; *C.* **1926** I, 1199).

Aceton-[4-β-naphthyl-thiosemicarbazon] $C_{14}H_{15}N_3S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot N{:}C(CH_3)_2$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Aceton-thiosemicarbazon mit β-Naphthylamin in Toluol auf 125—130° (BAIRD, BURNS, WILSON, *Soc.* **1927**, 2532). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol), F: 150—151°; amorphe Masse (aus Benzol), F: 137—138°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol. — Beim Kochen mit verd. Salzsäure entsteht unter Abspaltung von Aceton und Hydrazin N.N'-Bis-β-naphthylaminothioformyl-hydrazin (?).

2-Nitro-benzaldehyd-[4-β-naphthyl-thiosemicarbazon] $C_{18}H_{14}O_2N_4S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. F: 213° (DE, ROY-CHOUDHURY, *J. indian chem. Soc.* **5**, 275; *C.* **1928** II, 1441).

Zimtaldehyd-[4-β-naphthyl-thiosemicarbazon] $C_{20}H_{17}N_3S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Zimtaldehyd und 4-β-Naphthyl-thiosemicarbazid in heißem Eisessig (BOSE, CHAUDHURY, *J. indian chem. Soc.* **4**, 86; *C.* **1927** II, 416). — Fast farblose Nadeln (aus Alkohol + Pyridin). F: 213° (Zers.). Sehr leicht löslich in Pyridin, löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig.

4-β-Naphthyl-thiosemicarbazid-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{14}H_{15}O_2N_3S = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylkohlensäure-äthylxanthogensäure-anhydrid (E II **3**, 154) und 4-β-Naphthyl-thiosemicarbazid in Alkohol (GUHA, DUTTA, *J. indian chem. Soc.* **6**, 81; *C.* **1929** I, 2780). — Krystalle (aus Pyridin). F: 287—288°.

4-β-Naphthyl-thiosemicarbazid-carbonsäure-(1)-amid, 1-β-Naphthyl-2-thio-hydrazodicarbonamid $C_{12}H_{12}ON_4S = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von Semicarbazid mit β-Naphthylsenföl und Alkohol (GUHA, CHAKRABORTY, *J. indian chem. Soc.* **6**, 107; *C.* **1929** I, 2781). — Krystalle (aus Alkohol). F: 210° (Zers.). — Wird beim Erhitzen mit Acetanhydrid unter Bildung von β-Naphthylsenföl zersetzt.

N.N'-Bis-β-naphthylaminothioformyl-hydrazin, Hydrazin-N.N'-bis-[thiocarbonsäure-β-naphthylamid] $C_{22}H_{18}N_4S_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_{10}H_7$ (?). *B.* Beim Kochen von Aceton-[4-β-naphthyl-thiosemicarbazon] mit verd. Salzsäure (BAIRD, BURNS, WILSON, *Soc.* **1927**, 2533). — Amorphes Pulver (aus Alkohol + Pyridin). Zersetzt sich bei 220°. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

β-Naphthylaminoformyl-β-naphthylaminothioformyl-sulfid, Thiodicarbomonothio-di-β-naphthylamid $C_{22}H_{16}ON_2S_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus Äthylkohlensäure-äthylxanthogensäure-anhydrid (E II **3**, 154) und β-Naphthylamin in Alkohol (GUHA, DUTTA, *J. indian chem. Soc.* **6**, 74; *C.* **1929** I, 2780). — F: 90°.

Phenyl-β-naphthyl-carbamidsäure-chlorid $C_{17}H_{12}ONCl = C_{10}H_7\cdot N(C_6H_5)\cdot COCl$ (H 1296). *B.* Entsteht aus Phenyl-β-naphthylamin und Phosgen in Benzol + Toluol (vgl. H 1296) in Gegenwart von Pyridin in praktisch quantitativer Ausbeute (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **117**, 197).

Phenyl-β-naphthyl-carbamidsäure-azid $C_{17}H_{12}ON_4 = C_{10}H_7\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Aus Phenyl-β-naphthyl-carbamidsäure-chlorid und Natriumazid in siedendem Methanol (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **117**, 197). — Rötliches Öl. — Liefert beim Kochen in Xylol 1-Phenyl-4.5 (oder 5.6)-benzo-indazolon (Syst. Nr. 3570).

Di-β-naphthyl-carbamidsäure-chlorid $C_{21}H_{14}ONCl = (C_{10}H_7)_2N\cdot COCl$ (H 1296). Zur Bildung aus Di-β-naphthyl-amin und Phosgen in Chloroform vgl. STOLLÉ, *J. pr.* [2] **117**, 199. — F: 173°.

Di-β-naphthyl-carbamidsäure-azid $C_{21}H_{14}ON_4 = (C_{10}H_7)_2N\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Aus Di-β-naphthyl-carbamidsäure-chlorid und Natriumazid in siedendem Alkohol (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **117**, 199). — Krystalle (aus Alkohol). F: 124° (Zers.). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und kaltem Aceton. — Verpufft beim Erhitzen über freier Flamme. Liefert beim Kochen in Xylol 1-β-Naphthyl-4.5 (oder 5.6)-benzo-indazolon (Syst. Nr. 3570).

N-β-Naphthyl-N-acetyl-thioharnstoff $C_{13}H_{12}ON_2S = C_{10}H_7\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CS\cdot NH_2$. Das H 1297 beschriebene Präparat von HUGERSHOFF (*B.* **32**, 3649) ist ein Gemisch (HUNTER, JONES, *Soc.* **1930**, 943).

β-Naphthyl-thiobenzoyl-thiocarbamidsäure-O-äthylester $C_{20}H_{17}ONS_2 = C_{10}H_7\cdot N(CS\cdot C_6H_5)\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Benzoesäure-β-naphthylimid-chlorid (H 1287) mit Kaliumäthylxanthogenat in Benzol (RIVIER, SCHALCH, *Helv.* **6**, 611). — Rote Krystalle. F: 123—124°.

β-Naphthyl-thiobenzoyl-thiocarbamidsäure-O-phenylester $C_{24}H_{17}ONS_2 = C_{10}H_7\cdot N(CS\cdot C_6H_5)\cdot CS\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Bei vorsichtigem Erwärmen von Thiobenzoesäure-β-naphthylamid mit Chlorthioameisensäure-O-phenylester (Thiokohlensäure-O-phenylesterchlorid; H **6**, 161) und alkoh. Natronlauge in Benzol oder Chloroform (RIVIER, SCHALCH, *Helv.* **6**, 613). — Rote Nadeln (aus Essigester + Alkohol). F: 145—146°.

β-Naphthyl-thiobenzoyl-thiocarbamidsäure-O-α-naphthylester $C_{28}H_{19}ONS_2 = C_{10}H_7\cdot N(CS\cdot C_6H_5)\cdot CS\cdot O\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus Thiobenzoesäure-β-naphthylamid und Chlorthioameisensäure-O-α-naphthylester (E II **6**, 580) bei Gegenwart von alkoh. Natronlauge in Benzol oder Chloroform (RIVIER, SCHALCH, *Helv.* **6**, 615). — Rote Krystalle. F: 134—135°.

β-Naphthyl-thiobenzoyl-thiocarbamidsäure-O-β-naphthylester $C_{28}H_{19}ONS_2 = C_{10}H_7\cdot N(CS\cdot C_6H_5)\cdot CS\cdot O\cdot C_{10}H_7$. *B.* Bei schwachem Erwärmen von Thiobenzoesäure-β-naphthylamid mit Chlorthioameisensäure-O-β-naphthylester (E II **6**, 602) und alkoh. Natronlauge in Benzol oder Chloroform (RIVIER, SCHALCH, *Helv.* **6**, 615). — Rotbraune Krystalle. F: 163—164°.

β-Naphthylisothiocyanat, β-Naphthylsenföl $C_{11}H_7NS = C_{10}H_7\cdot N{:}CS$ (H 1297; E I 541). *B.* Als Hauptprodukt bei der Einw. von Phosphorsäure auf N-Phenyl-N'-β-naphthyl-thioharnstoff (REISSERT, BRÜGGEMANN, *B.* **57**, 988).

e) Kupplungsprodukte aus β-Naphthylamin und Glykolsäure sowie weiteren Oxy-carbonsäuren.

Diglykolsäure-mono-β-naphthylamid $C_{14}H_{13}O_4N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Diglykolsäureanhydrid und β-Naphthylamin in Chloroform (ANSCHÜTZ, JAEGER, *B.* **55**, 674). — Nadeln (aus Wasser). F: 153°.

S-Aminoformyl-dl-thiomilchsäure-β-naphthylamid $C_{14}H_{14}O_2N_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot S \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dl-α-Brom-propionsäure, β-Naphthylamin und Kaliumrhodanid in Alkohol (FREDGA, *J. pr.* [2] **123**, 119). Aus dem Kaliumsalz der α-Rhodan-propionsäure (E II **3**, 211) und β-Naphthylamin-hydrochlorid in Wasser (F.). — Tafeln. F: 154—156°.

Salicylsäure-β-naphthylamid $C_{17}H_{13}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (H 1300). *B.* Beim Kochen von β-Brom-naphthalin mit Salicylsäureamid, Natriumacetat und Kupfer in Nitrobenzol (LOEVENICH, LOESER, *B.* **60**, 324).

2-Oxy-3-methyl-benzoesäure-β-naphthylamid, o-Kresotinsäure-β-naphthylamid $C_{18}H_{15}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$. *B.* Aus o-Kresotinsäure-chlorid und β-Naphthylamin bei Gegenwart von Natriumcarbonat in Wasser oder Toluol (RYBERG, *Textile Colorist* **51**, 513; *C.* **1929** II, 2886). — Braune Krystalle (aus Methanol). F: 198°.

3-Oxy-naphthoesäure-(2)-β-naphthylamid, Naphthol AS-SW $C_{21}H_{15}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ (H 1301; E I 541). *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-chlorid und β-Naphthylamin bei Gegenwart von Natriumcarbonat in Wasser oder Toluol (RYBERG, *Textile Colorist* **51**, 512; *C.* **1929** II, 2886). — F: 243° (R.). Fluoresciert im Ultraviolett-Licht grünlichgelb (L. DISERENS, Die neuesten Fortschritte in der Anwendung der Farbstoffe, 2. Aufl., Bd. I [Basel 1946], S. 325). — Über Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen vgl. die bei Naphthol AS (S. 260) zitierte Literatur.

7-Brom-3-oxy-naphthoesäure-(2)-β-naphthylamid $C_{21}H_{14}O_2NBr$, s. nebenstehende Formel. Krystalle (aus Eisessig). F: 286—288° (unkorr.) (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 396519; *C.* **1924** II, 2791; *Frdl.* **14**, 1021). — Anwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen auf der Faser: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron.

Br· [Naphthalinring] ·CO·NH·$C_{10}H_7$ / ·OH

2.4-Dioxy-thiobenzoesäure-β-naphthylamid, Thio-β-resorcylsäure-β-naphthylamid $C_{17}H_{13}O_2NS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Beim Sättigen einer mit Zinkchlorid versetzten ätherischen Lösung von β-Naphthylsenföl und Resorcin mit Chlorwasserstoff und Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser (KARRER, WEISS, *Helv.* **12**, 557). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Sintert bei 167°; F: 177—179°. Leicht löslich in warmem Chloroform, Alkohol und Äther, löslich in kaltem Benzol, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und siedendem Ligroin, sehr schwer in Wasser. Die Lösung in verd. Natronlauge ist gelb.

Chlormercapto-malonsäure-bis-β-naphthylamid (?) $C_{23}H_{17}O_2N_2ClS = (C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO)_2CH \cdot SCl$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Malonsäure-bis-β-naphthylamid mit Schwefeldichlorid SCl_2 in Benzol (NAIK, JADHAV, *J. indian chem. Soc.* **3**, 269; *C.* **1927** I, 1456). — Gelbliches, amorphes Pulver (aus Eisessig). F: 230—231° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, Aceton und Äther, ziemlich leicht in siedendem Eisessig. — Gibt beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbad Malonsäure-bis-[x-nitro-naphthyl-(2)-amid].

[l-Arabonsäure]-β-naphthylamid $C_{15}H_{17}O_5N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus dem Lacton der l-Arabonsäure und β-Naphthylamin bei 160° (VAN WIJK, *R.* **40**, 224). — Krystalle (aus Alkohol). F: 214°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in heißem Wasser.

4.4′-Methylen-bis-[3-oxy-naphthoesäure-(2)-β-naphthylamid] $C_{43}H_{30}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-β-naphthylamid und Formaldehyd in alkal. Lösung (BRASS, SOMMER, *B.* **61**, 1001). — Gelbe Nadeln (aus Pyridin). F: 287—288°. Leicht löslich in Pyridin, löslich in heißem Nitrobenzol, schwer löslich in Aceton, unlöslich in Chloroform, Benzol, Xylol und Eisessig. Die Lösung in kalter konzentrierter Schwefelsäure ist orange und wird beim Erwärmen rot.

[$C_{10}H_7 \cdot NH \cdot OC$ OH [Naphthalinring] —]$_2$ CH_2

[d-Gluconsäure]-β-naphthylamid $C_{16}H_{19}O_6N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus dem Lacton der d-Gluconsäure und β-Naphthylamin bei 155° (VAN WIJK, *R.* **40**, 242). — Krystalle (aus Alkohol). F: 190°. Schwer löslich in Alkohol.

[d-Galaktonsäure]-β-naphthylamid $C_{16}H_{19}O_6N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (VAN WIJK, *R.* **40**, 232). — Krystallinisch. F: 214°. Sehr schwer löslich in Wasser.

f) Kupplungsprodukte aus β-Naphthylamin und Oxo-carbonsäuren usw. sowie Oxy-aminen.

β-[β-Naphthylimino]-buttersäure-β-naphthylamid bzw. **β-[β-Naphthylamino]-crotonsäure-β-naphthylamid** $C_{24}H_{20}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3){:}N \cdot C_{10}H_7$ bzw. $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH{:}C(CH_3) \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ (H 1302). Zur Bildung aus β-Naphthylamin und Acetessigester vgl. GIBSON, Mitarb., *Soc.* **1926**, 2255.

Lävulinsäure-β-naphthylamid $C_{15}H_{15}O_2N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von β-Naphthylamin auf 5-Oxo-2-methyl-4.5-dihydro-furan (Syst. Nr. 2460) oder auf γ-Acetoxy-γ-valerolacton (Syst. Nr. 2506) in Benzol (LUKEŠ, PRELOG, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* 1, 285; *C.* **1929** II, 719). — Schuppen. F: 107—108°.

Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-β-naphthylamid $C_{17}H_{17}O_2N$ = $C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot HC{<}{CO\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester mit β-Naphthylamin auf 170° (SEN, BASU, *J. indian chem. Soc.* **6**, 316; *C.* **1929** II, 1007). — Krystalle (aus Alkohol). F: 149°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° 3.4-Benzo-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthridon (Syst. Nr. 3118).

4-Nitro-phenylbrenztraubensäure-äthylester-β-naphthylimid $C_{21}H_{18}O_4N_2 = C_{10}H_7\cdot N:C(CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Nitro-phenylbrenztraubensäure-äthylester mit β-Naphthylamin (WISLICENUS, SCHULTZ, *A.* **436**, 60). — Scharlachrote Tafeln (aus Alkohol). F: 137°.

Benzylidenbrenztraubensäure-β-naphthylimid $C_{20}H_{15}O_2N = C_{10}H_7\cdot N:C(CO_2H)\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylidenbrenztraubensäure und β-Naphthylamin oder Benzyliden-β-naphthylamin in Alkohol (BODFORSS, *A.* **455**, 56). — Gelbe Krystalle. F: 138° (Zers.). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in verd. Natronlauge. — Lagert sich beim Kochen mit Alkohol in 4.5-Dioxo-2-phenyl-1-[β-naphthyl]-pyrrolidin (Syst. Nr. 3221) um.

β-Naphthylimid des Fluorenoxalsäure-äthylesters $C_{27}H_{21}O_2N$ = $C_{10}H_7\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot HC{<}{C_6H_4 \atop C_6H_4}$. *B.* Beim Erhitzen von Fluorenoxalsäure-äthylester mit β-Naphthylamin (WISLICENUS, WEITEMEYER, *A.* **436**, 6). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 156°. Leicht löslich in Äther und Benzol, löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Ligroin.

β-Naphthylimid des 2-Nitro-fluorenoxalsäure-äthylesters $C_{27}H_{20}O_4N_2$ = $C_{10}H_7\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot HC{<}{C_6H_3\cdot NO_2 \atop C_6H_4}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (WISLICENUS, WEITEMEYER, *A.* **436**, 9). — Dunkelrote Krystalle (aus Eisessig). F: 187°.

Bis-β-naphthylamino-malonsäure-diäthylester $C_{27}H_{26}O_4N_2 = (C_{10}H_7\cdot NH)_2C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus β-Naphthylamin und Mesoxalsäure-diäthylester in verd. Essigsäure auf dem Wasserbad (WAHL, LOBECK, *A. ch.* [10] 12, 166). — Nadeln (aus Alkohol). F: 150—152°. Unlöslich in Wasser, löslich in ca. 50 Tln. Alkohol; die alkoh. Lösung wird beim Erwärmen gelb. — Gibt bei 1/2-stdg. Erwärmen in Eisessig 4.5-Benzo-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. Nr. 3371). Liefert bei längerem Erwärmen mit sehr verd. Salzsäure auf dem Wasserbad β-Naphthylamin und 4.5-Benzo-isatin (Syst. Nr. 3224).

Disulfo-cyanessigsäure-β-naphthylamid $C_{13}H_{10}O_7N_2S_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot C(SO_3H)_2\cdot CN$. *B.* Beim Behandeln von Cyanessigsäure-β-naphthylamid mit überschüssiger Chlorsulfonsäure in Chloroform (NAIK, AMIN, *J. indian chem. Soc.* **5**, 579; *C.* **1929** I, 994). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Zersetzt sich zwischen 270° und 280°.

α'-Oxo-α.β.β-trimethyl-glutarsäure-α'-[β-naphthylamid] $C_{18}H_{19}O_4N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (vgl. H 18, 322). *B.* Aus dem durch Kochen mit Acetanhydrid erhaltenen Anhydrid der α'-Oxo-α.β.β-trimethyl-glutarsäure und β-Naphthylamin in siedendem Benzol (BALBIANO, *B.* **30** [1897], 1902; BARDHAN, *Soc.* **1928**, 2618). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 177° (Zers.) (BAR.), 178° (Zers.) (BAL.).

β-Sulfo-propionaldehyd-β-naphthylimid $C_{13}H_{13}O_3NS = C_{10}H_7\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$. *B.* Das β-Naphthylaminsalz entsteht aus dem Dinatriumsalz der β-Sulfo-propionaldehyd-schwefligsäure und 2 Mol β-Naphthylamin-hydrochlorid in Wasser (HÄGGLUND, *Cellulosech.* **6**, 31, 33; *C.* **1925** II, 161). — Rotbraun. F: 125—126°. — β-Naphthylaminsalz $C_{10}H_9N + C_{13}H_{13}O_3NS$. Krystalle (aus Wasser).

β-Sulfo-butyraldehyd-β-naphthylimid $C_{14}H_{15}O_3NS = C_{10}H_7\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (HÄGGLUND, *Cellulosech.* **6**, 31, 33; *C.* **1925** II, 161). — Dunkelbraun. F: 251°. — β-Naphthylaminsalz $C_{10}H_9N + C_{14}H_{15}O_3NS$. Fast farblos.

α(oder β)-Sulfo-hydrozimtaldehyd-β-naphthylimid $C_{19}H_{17}O_3NS = C_{10}H_7\cdot N:CH\cdot CH(SO_3H)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ oder $C_{10}H_7\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH(SO_3H)\cdot C_6H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (HÄGGLUND, *Cellulosech.* **6**, 33, 34; *C.* **1925** II, 161). — Braun. F: 198—199°. — Ammoniumsalz $NH_4C_{19}H_{16}O_3NS$. F: 85°. — β-Naphthylaminsalz. Nicht rein erhalten. Farblos. Zersetzt sich bei 70—80°. Wird durch Wasser hydrolysiert.

1-Amino-2-β-naphthylamino-äthan, N-β-Naphthyl-äthylendiamin $C_{12}H_{14}N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Erwärmen von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) mit Äthylendiamin und

$NaHSO_3$-Lösung auf 90—100° bis zur Beendigung der Kohlendioxyd-Entwicklung (I. G. Farbenind., D.R.P. 431167; *C.* **1926** II, 1195; *Frdl.* **15**, 306). — Hydrochlorid. Blättchen (aus Salzsäure). F: 230° (Zers.).

N-β-Naphthyl-N'-acetyl-äthylendiamin $C_{14}H_{16}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln. F: 101—102° (unkorr.) (I. G. Farbenind., D.R.P. 437071; *Frdl.* **15**, 488).

β-Amino-β'-[β-naphthylamino]-diäthylamin $C_{14}H_{19}N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Erwärmen von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) mit β.β'-Diamino-diäthylamin und $NaHSO_3$-Lösung auf 95° bis zur Beendigung der Kohlendioxyd-Entwicklung (I. G. Farbenind., D.R.P. 431167; *C.* **1926** II, 1195; *Frdl.* **15**, 306). — Hydrochlorid. Nadeln. F: ca. 240° (Zers.).

1-Amino-4-β-naphthylamino-butan, N-β-Naphthyl-tetramethylendiamin $C_{14}H_{18}N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot NH_2$. *B.* Durch Erwärmen von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) mit Tetramethylendiamin, $NaHSO_3$-Lösung und NH_4HSO_3-Lösung auf etwa 90° bis zur Beendigung der Kohlendioxyd-Entwicklung (I. G. Farbenind., D.R.P. 431167; *C.* **1926** II, 1195; *Frdl.* **15**, 306). — Hydrochlorid. Prismen. Zersetzt sich bei 265°. Leicht löslich in Wasser.

g) Kupplungsprodukte aus β-Naphthylamin und anorganischen Säuren.

Methansulfonsäure-β-naphthylamid $C_{11}H_{11}O_2NS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot CH_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 153,5° (MARVEL, HELFRICK, BELSLEY, *Am. Soc.* **51**, 1273). Löslich in 10%iger Natronlauge. — Wird beim Kochen mit 60%iger Schwefelsäure hydrolysiert.

4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-β-naphthylamid $C_{16}H_{12}O_2NBrS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Br$. Krystalle (aus 80%igem Alkohol). F: 129° (MARVEL, SMITH, *Am. Soc.* **45**, 2697). Unlöslich in 10%iger Natronlauge.

3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-β-naphthylamid $C_{16}H_{12}O_4N_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Nadeln (aus Eisessig), Krystalle (aus 90%igem Alkohol). F: 165,5° (MARVEL, KINGSBURY, SMITH, *Am. Soc.* **47**, 167), 167—169° (BELL, *Soc.* **1929**, 2786). — Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig N-[3-Nitro-benzolsulfonyl]-1.6-dinitro-naphthylamin-(2) (B.).

p-Toluolsulfonsäure-β-naphthylamid, p-Toluolsulfonyl-β-naphthylamin $C_{17}H_{15}O_2NS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (H 1307; E I 542). Gibt beim Chlorieren mit Sulfurylchlorid p-Toluolsulfonsäure-[1-chlor-naphthyl-(2)-amid]; beim Behandeln mit gasförmigem Chlor entstehen höher chlorierte Produkte (SCHULOFF, POLLAK, RIESS, *B.* **62**, 1853). Gibt in alkal. Lösung mit Benzoldiazoniumchlorid 1-Benzolazo-N-p-toluolsulfonyl-naphthylamin-(2) (H **16**, 373) (WITT, SCHMITT, *B.* **27** [1894], 2273); reagiert analog mit 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) (KÖNIG, KÖHLER, *B.* **54**, 985).

Benzylsulfonsäure-β-naphthylamid $C_{17}H_{15}O_2NS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Benzylsulfonsäurechlorid mit 2 Mol β-Naphthylamin auf 120—130° (CURTIUS, HAAS, *J. pr.* [2] **102**, 104). — Nadeln. F: 148,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. Sehr leicht löslich in Natronlauge.

Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4)-β-naphthylamid $C_{20}H_{15}O_3NS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Durch Umsetzen von Carbäthoxy-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4)-chlorid (E II **11**, 155) mit β-Naphthylamin und Verseifen des erhaltenen Carbäthoxyderivats mit alkoh. Kalilauge (GEBAUER-FÜLNEGG, SCHLESINGER, *B.* **61**, 783). — Krystalle (aus Eisessig). F: 204°.

N-p-Toluolsulfonyl-N-methyl-β-naphthylamin $C_{18}H_{17}O_2NS = C_{10}H_7 \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (E I 542). *B.* Beim Behandeln von Methyl-β-naphthylamin mit p-Toluolsulfochlorid und Natriumacetat in der Wärme (MORGAN, GILMOUR, *J. Soc. chem. Ind.* **41**, 4 T; *C.* **1922** I, 1106). Aus p-Toluolsulfonsäure-β-naphthylamid und Dimethylsulfat in Gegenwart von Alkali (Höchster Farbw., D.R.P. 421505; *C.* **1926** I, 1294; *Frdl.* **15**, 1470). — Tafeln (aus Alkohol). F: 71—73° (M., G.).

N-p-Toluolsulfonyl-N-butyl-β-naphthylamin $C_{21}H_{23}O_2NS = C_{10}H_7 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Butyl-β-naphthylamin und p-Toluolsulfochlorid in siedendem Pyridin (REILLY, DRUMM, O'SULLIVAN, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 437 T; *C.* **1928** I, 345). Durch Erhitzen von p-Toluolsulfonsäure-β-naphthylamid mit Butyljodid in alkoh. Kalilauge (R., D., O'S.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 55—56°. — Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig bei 40—50° N-p-Toluolsulfonyl-N-butyl-1-nitro-naphthylamin-(2).

β-Naphthyl-sulfamidsäure $C_{10}H_9O_3NS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot SO_3H$ (H 1307). *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Erhitzen des β-Naphthylaminsalzes der Sulfamidsäure auf 160° (QUILICO, *G.* **56**, 628). Neben wenig β-Naphthylamin bei längerem Erwärmen von 2-Nitro-naphthalin mit Ammoniumsulfit und wenig Ammoniumcarbonat in verd. Alkohol (LEVI, QU., *Giorn. Chim. ind. appl.* **7**, 128; *C.* **1925** II, 179). — $NH_4C_{10}H_8O_3NS$. Bräunt sich bei 175° und zersetzt sich bei 210° (L., QU.). — $NaC_{10}H_8O_3NS$. Weniger löslich als das Ammoniumsalz (L., QU.).

N-Nitroso-N-phenyl-β-naphthylamin, Phenyl-β-naphthyl-nitrosamin $C_{16}H_{12}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot N(NO) \cdot C_6H_5$ (H 1308). F: 98° (RYAN, DRUMM, *Pr. irish Acad.* 34 [B] [1917/19], 171). — Wird durch kalte verdünnte Säuren oder siedenden Eisessig langsam, durch konz. Schwefelsäure sehr schnell zersetzt. Liefert beim Behandeln mit ca. 10 Mol Salpetersäure (D: 1,43) in Alkohol ein x-Dinitro-[phenyl-β-naphthylamin] (S. 716), mit 4—6 Mol Salpetersäure (D: 1,43) in Eisessig N-[2.4-Dinitro-phenyl]-1-nitro-naphthylamin-(2).

N-Nitroso-N-benzyl-β-naphthylamin, Benzyl-β-naphthyl-nitrosamin $C_{17}H_{14}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit und wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure auf Benzyl-β-naphthylamin (CIUSA, CREMONINI, *G.* 58, 155). — Nadeln (aus Alkohol). F: 111° bis 112°. Ziemlich schwer löslich in Benzol, Ligroin und Alkohol, unlöslich in Wasser.
[OTT]

Substitutionsprodukte des β-Naphthylamins.

1-Chlor-2-amino-naphthalin, 1-Chlor-naphthylamin-(2) $C_{10}H_8NCl$, s. nebenstehende Formel (H 1308; E I 542). *B.* Aus dem Dichlorid des Benzyliden-β-naphthylamins (S. 718) durch Einw. von verd. Salzsäure in Pyridin und Destillation mit Wasserdampf (FRANZEN, STÄUBLE, *J. pr.* [2] 103, 381). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen auf der Faser: Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 393701; *Frdl.* 14, 1028. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{10}H_8NCl + C_6H_3O_6N_3$. Rot. F: 183° (HERTEL, *A.* 451, 197). — Verbindung mit 2.4-Dinitrophenol $C_{10}H_8NCl + C_6H_4O_5N_2$. Rot. F: 100° (H., *A.* 451, 197). — Verbindung mit 2.6-Dinitro-phenol $C_{10}H_8NCl + C_6H_4O_5N_2$. Rot. F: 80° (H., *A.* 451, 197). — Verbindung mit 3.5-Dinitro-phenol $C_{10}H_8NCl + C_6H_4O_5N_2$. Hellorange. F: 90° (H., *A.* 451, 197). — Pikrat $C_{10}H_8NCl + C_6H_3O_7N_3$. Existiert in einer violettroten Form vom Schmelzpunkt 174° und einer gelblichen Form, die bei 130° in die violettrote übergeht.

1-Chlor-2-dimethylamino-naphthalin, N.N-Dimethyl-1-chlor-naphthylamin-(2) $C_{12}H_{12}NCl = C_{10}H_6Cl \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten der berechneten Menge Chlor in eine Lösung von Dimethyl-β-naphthylamin in verd. Salzsäure bei 20—30° (CASSELLA & Co., D.R.P. 453427; *C.* 1928 I, 2309; *Frdl.* 16, 365). — Gelbliches Öl. Siedet unter 22 mm Druck zwischen 180° und 185°.

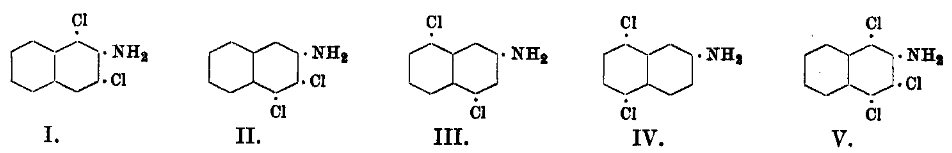
Trimethyl-[1-chlor-naphthyl-(2)]-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{16}ONCl = C_{10}H_6Cl \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Methylschwefelsaures Salz. *B.* Beim Behandeln von 1-Chlor-2-dimethylamino-naphthalin mit Dimethylsulfat erst bei 15°, dann bei 80—90° (CASSELLA & Co., D.R.P. 479476; *Frdl.* 16, 367). Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 98°.

Salicylaldehyd-[1-chlor-naphthyl-(2)-imid], N-Salicyliden-1-chlor-naphthylamin-(2) $C_{17}H_{12}ONCl = C_{10}H_6Cl \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (H 1309). F: 156° (GALLAGHER, *Bl.* [4] 29, 690). Ist bei Zimmertemperatur schwach phototrop. Photoelektrisches Verhalten bei Ultraviolett-Bestrahlung: G., *Bl.* [4] 29, 966, 971.

1-Chlor-2-acetamino-naphthalin, N-Acetyl-1-chlor-naphthylamin-(2) $C_{12}H_{10}ONCl = C_{10}H_6Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 1309; E I 542). Zur Bildung durch Einleiten der berechneten Menge Chlor in eine essigsaure Lösung von Essigsäure-β-naphthylamid (vgl. H 1309) vgl. a. FRANZEN, STÄUBLE, *J. pr.* [2] 103, 381.

p-Toluolsulfonsäure-[1-chlor-naphthyl-(2)-amid] $C_{17}H_{14}O_2NClS = C_{10}H_6Cl \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Chlorierung von p-Toluolsulfonsäure-β-naphthylamid mit Sulfurylchlorid (SCHULOFF, POLLAK, RIESS, *B.* 62, 1853). — F: 112—114°.

1.3(oder 3.4)-Dichlor-2-amino-naphthalin, 1.3(oder 3.4)-Dichlor-naphthylamin-(2) $C_{10}H_7NCl_2$, Formel I oder II. *B.* Durch Reduktion einer Lösung von 1.1.3.3.4-Pentachlor-tetralon-(2)-chlorimid (E II 7, 295) in Methanol mit Zinkstaub und Salzsäure (DURAND & HUGUENIN A.G., D.R.P. 420754; *Frdl.* 15, 212). — Krystalle (aus Methanol). F: 93,5°.



4.8-Dichlor-2-amino-naphthalin, 4.8-Dichlor-naphthylamin-(2) $C_{10}H_7NCl_2$, Formel III. *B.* Durch Reduktion von 4.8-Dichlor-2-nitro-naphthalin mit Zinn(II)-chlorid oder mit Eisen und Salzsäure (FRIEDLÄNDER, KARAMESSINIS, SCHENK, *B.* 55, 48; KALLE & Co., D.R.P. 343147; *C.* 1922 II, 143; *Frdl.* 13, 287). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 133° (KALLE & Co.), 132° bis 133° (FR., K., SCH.). — Hydrochlorid (FR., K., SCH.). Wird durch viel Wasser hydrolysiert. Unlöslich in überschüssiger verdünnter Salzsäure.

4.8-Dichlor-2-acetamino-naphthalin, N-Acetyl-4.8-dichlor-naphthylamin-(2) $C_{12}H_9ONCl_2 = C_{10}H_5Cl_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln. F: 265° (Friedländer, Karamessinis, Schenk, *B.* 55, 48).

5.8-Dichlor-2-amino-naphthalin, 5.8-Dichlor-naphthylamin-(2) $C_{10}H_7NCl_2$, Formel IV (H 1310). Konnte durch Chlorieren von β-Naphthylamin in konz. Schwefelsäure nach Claus, Philipson (*J. pr.* [2] 43 [1891], 59) von Franzen, Stäuble (*J. pr.* [2] 103, 390) nicht erhalten werden.

1.3.4-Trichlor-2-amino-naphthalin, 1.3.4-Trichlor-naphthylamin-(2) $C_{10}H_6NCl_3$, Formel V (H 1310). *B.* Durch Reduktion von 1.1.3.3.4-Pentachlor-tetralon-(2)-chlorimid (E II 7, 295) mit Natriumsulfid in Alkohol bei 30° (Durand & Huguenin A.G., D.R.P. 420754; *Frdl.* 15, 213). — Krystalle (aus Benzin).

1-Brom-2-amino-naphthalin, 1-Brom-naphthylamin-(2) $C_{10}H_8NBr$, Formel VI (H 1310; E I 543). Wird in siedender alkoholischer Lösung durch Zinn und konz. Salzsäure oder durch Zinn(II)-chlorid und konz. Salzsäure zu β-Naphthylamin reduziert (Franzen, Stäuble, *J. pr.* [2] 101, 64, 65). — Verbindung mit 1.3-Dinitro-benzol $C_{10}H_8NBr + C_6H_4O_4N_2$. Orange. F: 74° (Hertel, *A.* 451, 195). — Verbindung mit Pikrylchlorid $C_{10}H_8NBr + C_6H_2O_6N_3Cl$. Rot. F: 114° (H., A. 451, 195, 207). — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-toluol $C_{10}H_8NBr + C_7H_5O_6N_3$. Hellrot. F: 120,5—121° (H., *A.* 451, 196, 207). — Verbindung mit 2.4-Dinitro-phenol $C_{10}H_8NBr + C_6H_4O_5N_2$. Rot. F: 99° (H., *A.* 451, 195). — Verbindung mit 2.6-Dinitro-phenol $C_{10}H_8NBr + C_6H_4O_5N_2$. Rot. F: 81° (H., *A.* 451, 195). — Verbindung mit 3.5-Dinitro-phenol $C_{10}H_8NBr + C_6H_4O_5N_2$. Schwach orangegelb. F: 70° (H., *A.* 451, 196). — Pikrat $C_{10}H_8NBr + C_6H_3O_7N_3$. Existiert in zwei Formen: einer gelblichen, unterhalb 117° stabilen Form, die aus Alkohol in Nadeln krystallisiert, und einer violettroten, unterhalb 117° metastabilen und bei 177—178° schmelzenden Form, die aus Chlorbenzol oder Toluol in Nadeln krystallisiert (H., *A.* 451, 194). — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-anisol $C_{10}H_8NBr + C_7H_5O_7N_3$. Rot. F: 70° (H., *A.* 451, 195). — Verbindung mit 2.4-Dinitro-anilin $C_{10}H_8NBr + C_6H_5O_4N_3$. Orange. F: 124° (H., *A.*, 451, 195). — Verbindung mit Pikramid $C_{10}H_8NBr + C_6H_4O_6N_4$. Rot. F: 192—192,5° (H., *A.* 451, 195, 208).

1-Brom-2-acetamino-naphthalin, N-Acetyl-1-brom-naphthylamin-(2) $C_{12}H_{10}ONBr = C_{10}H_6Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 1311; E I 543). Liefert mit Salpetersäure (D: 1,5) unter Kühlung 1.8-Dinitro-2-acetamino-naphthalin; mit Salpeterschwefelsäure erhält man 1-Brom-x-dinitro-2-acetamino-naphthalin und wenig 1-Brom-5-nitro-2-acetamino-naphthalin (Veselý, Dvořák, *Chem. Listy* 17, 163, 164; *C.* 1924 II, 647).

1-Brom-2-benzamino-naphthalin, N-Benzoyl-1-brom-naphthylamin-(2) $C_{17}H_{12}ONBr = C_{10}H_6Br \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoesäure-β-naphthylamid und Brom in heißer Essigsäure (Fries, *A.* 454, 259). Durch Benzoylierung von 1-Brom-2-amino-naphthalin (Fries). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 159°.

1-Brom-2-thiobenzamino-naphthalin $C_{17}H_{12}NBrS = C_{10}H_6Br \cdot NH \cdot CS \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von N-Benzoyl-1-brom-naphthylamin-(2) mit Phosphorpentasulfid in Toluol (Fries, *A.* 454, 259). — Tiefgelbe Prismen (aus Eisessig). F: 161°. Leicht löslich in Aceton und Nitrobenzol, mäßig löslich in Benzol, Alkohol, Eisessig und Benzin. Wird von verd. Alkalien langsam, in Gegenwart von Alkohol rasch aufgelöst. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb. — Liefert beim Behandeln mit Kaliumferricyanid in überschüssiger verdünnter Natronlauge 1′-Brom-2-phenyl-[naphtho-2′.3′:4.5-thiazol] (Syst. Nr. 4202).

5-Brom-2-amino-naphthalin, 5-Brom-naphthylamin-(2) $C_{10}H_8NBr$, Formel VII. Zur Konstitution des Ausgangsmaterials vgl. Veselý, Jakeš, *Bl.* [4] 33, 953. — *B.* Durch Reduktion von 5-Brom-2-nitro-naphthalin mit Zinn(II)-chlorid (v. Braun, Hahn, Seemann, *B.* 55, 1698). — Krystalle. F: 35°. Kp_{16}: 207—210°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Gibt beim Diazotieren neben der normalen Diazoniumverbindung geringe Mengen 5-Brom-naphthalin-⟨2 azo 1⟩-5-brom-naphthylamin-(2) (Syst. Nr. 2181). — Hydrochlorid. Färbt sich bei 230° dunkel; F: 265°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat. Nadeln. F: 216°. Schwer löslich in Alkohol.

VI. (Br, NH₂) VII. (NH₂, Br) VIII. (Br, NH₂) IX. (Br, Br, NH₂)

5-Brom-2-benzylidenamino-naphthalin $C_{17}H_{12}NBr = C_{10}H_6Br \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. F: 63° (v. Braun, Hahn, Seemann, *B.* 55, 1699). Schwer löslich in Alkohol.

5-Brom-2-acetamino-naphthalin $C_{12}H_{10}ONBr = C_{10}H_6Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. F: 158° (v. Braun, Hahn, Seemann, *B.* 55, 1699). Sehr leicht löslich in Alkohol.

5-Brom-2-benzamino-naphthalin $C_{17}H_{12}ONBr = C_{10}H_6Br \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. F: 109° (v. BRAUN, HAHN, SEEMANN, *B.* **55**, 1699). Mäßig löslich in Alkohol.

6-Brom-2-amino-naphthalin, 6-Brom-naphthylamin-(2) $C_{10}H_8NBr$, Formel VIII auf S. 729. *B.* Bei der Reduktion von 1.6-Dibrom-2-amino-naphthalin durch Kochen mit Zinn oder Zinn(II)-chlorid in wäßrig-alkoholischer Salzsäure, mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig oder mit überschüssigem Kupfer(I)-chlorid in verd. Salzsäure (FRANZEN, STÄUBLE, *J. pr.* [2] **101**, 66, 67, 68, 69). Durch Decarboxylierung von 6-Brom-2-amino-naphthoesäure-(1) (MAYER, SCHÄFER, ROSENBACH, *Ar.* **1929**, 579 Anm. 16). — Blättchen (aus Alkohol oder Ligroin). F: 128° (FR., ST., *J. pr.* [2] **101**, 69), 122—123° (M., SCH., R.). Leicht löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in siedendem Wasser (FR., ST.). — $C_{10}H_8NBr + HCl$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). Beginnt bei ca. 200° sich dunkel zu färben und schmilzt zwischen 260° und 270° unter Zersetzung (FR., ST.). — $C_{10}H_8NBr + HI$. Blättchen (aus verd. Jodwasserstoffsäure) (FR., ST., *J. pr.* [2] **101**, 72).

6-Brom-2-acetamino-naphthalin $C_{12}H_{10}ONBr = C_{10}H_6Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 6-Brom-2-amino-naphthalin mit Eisessig und etwas Acetanhydrid (FRANZEN, STÄUBLE, *J. pr.* [2] **101**, 70). — Krystalle (aus Alkohol). F: 192°.

6-Brom-2-benzamino-naphthalin $C_{17}H_{12}ONBr = C_{10}H_6Br \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 6-Brom-2-amino-naphthalin-hydrochlorid mit Benzoylchlorid in Benzol (FRANZEN, STÄUBLE, *J. pr.* [2] **101**, 70). — Blättchen (aus Alkohol). F: 218°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol.

1.6-Dibrom-2-amino-naphthalin, 1.6-Dibrom-naphthylamin-(2) $C_{10}H_7NBr_2$, Formel IX auf S. 729 (H 1312; E I 544). Reduktion zu 6-Brom-2-amino-naphthalin s. dort. — Pikrat $C_{10}H_7NBr_2 + C_6H_3O_7N_3$. Existiert in zwei Formen: aus stark gekühlter äther. Lösung scheidet sich eine gelbe Form ab, die rasch in eine oberhalb 0° stabile rote Form vom Schmelzpunkt 131° übergeht (HERTEL, *A.* **451**, 199, 205).

3.6-Dibrom-2-amino-naphthalin, 3.6-Dibrom-naphthylamin-(2) $C_{10}H_7NBr_2$, Formel X. *B.* Durch Reduktion von 1.3.6-Tribrom-2-amino-naphthalin mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (FRANZEN, STÄUBLE, *J. pr.* [2] **101**, 72; JAKEŠ, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 254; *C.* **1929** II, 573). — Blättchen (aus Alkohol). F: 187° (FR., ST.), 185—186° (J.). Ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol (FR., ST.). — Hydrochlorid. Nadeln (FR., ST.).

3.6-Dibrom-2-acetamino-naphthalin $C_{12}H_9ONBr_2 = C_{10}H_5Br_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3.6-Dibrom-2-amino-naphthalin mit Eisessig und Acetanhydrid (FRANZEN, STÄUBLE, *J. pr.* [2] **101**, 73). — Nadeln (aus Alkohol). F: 195°. Ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol.

3.6-Dibrom-2-benzamino-naphthalin $C_{17}H_{11}ONBr_2 = C_{10}H_5Br_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 3.6-Dibrom-2-amino-naphthalin mit Benzoylchlorid in Benzol (FRANZEN, STÄUBLE, *J. pr.* [2] **101**, 73). — Nadeln (aus Alkohol). F: 161—162°.

1.3.6-Tribrom-2-amino-naphthalin, 1.3.6-Tribrom-naphthylamin-(2) $C_{10}H_6NBr_3$, Formel XI (E I 544; vgl. H 1312). *B.* Durch Einw. von Brom auf Benzyliden-β-naphthylamin in Chloroform und nachfolgende Behandlung mit Pyridin (JAKEŠ, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 254; *C.* **1929** II, 573). — Krystalle (aus Chloroform). F: 142° (J.). — Wird durch Zinn und wäßrig-alkoholische Salzsäure zu 3.6-Dibrom-2-amino-naphthalin reduziert (FRANZEN, STÄUBLE, *J. pr.* [2] **101**, 72; J.).

X. XI. XII. XIII.

1.1′-Dijod-2.2′-dinaphthylamin $C_{20}H_{13}NI_2$, Formel XII. *B.* Durch Einw. von Jod auf 1.1′-Diacetoxymercuri-2.2′-dinaphthylamin (Syst. Nr. 2355) (KRYŃSKI, *Roczniki Chem.* **8**, 71; *C.* **1928** II, 2144). — Nadeln. F: 165—166°.

x.x-Dijod-β.β-dinaphthylamin $C_{20}H_{13}NI_2 = C_{10}H_5I_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ oder $(C_{10}H_6I)_2NH$ (E I 544).
E I 544, Zeile 27 v. u. statt „2 Atomen Jod" lies „2 Mol Jod".

1-Nitroso-2-methylamino-naphthalin $C_{11}H_{10}ON_2$, Formel XIII ist desmotrop mit Naphthochinon-(1.2)-methylimid-(2)-oxim-(1), E II 7, 648; analoge 1-Nitroso-2-alkylamino-naphthaline s. E II 7, 649.

1-Nitroso-2-acetamino-naphthalin $C_{12}H_{10}O_2N_2 = ON \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, s. E II 7, 649.

1-Nitroso-2-[methyl-acetyl-amino]-naphthalin, N-Methyl-N-acetyl-1-nitroso-naphthylamin-(2) $C_{13}H_{12}O_2N_2 = ON \cdot C_{10}H_6 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von 1-Nitroso-2-methylamino-naphthalin (E II 7, 648) mit Acetanhydrid unter Kühlung (FISCHER, DIETRICH, WEISS, *J. pr.* [2] **100**, 170). — Hellgelbe Stäbchen (aus Benzol). F: 140—141° (Zers.).

1-Nitroso-2-[äthyl-acetyl-amino]-naphthalin $C_{14}H_{14}O_2N_2 = ON\cdot C_{10}H_6\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (FISCHER, DIETRICH, WEISS, *J. pr.* [2] **100**, 172). — Gelbliche Blättchen (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 116—118°.

1-Nitroso-2-[propyl-acetyl-amino]-naphthalin $C_{15}H_{16}O_2N_2 = ON\cdot C_{10}H_6\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (FISCHER, DIETRICH, WEISS, *J. pr.* [2] **100**, 173). — Gelbliche Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 114°.

1-Nitroso-2-[butyl-acetyl-amino]-naphthalin $C_{16}H_{18}O_2N_2 = ON\cdot C_{10}H_6\cdot N([CH_2]_3\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (FISCHER, DIETRICH, WEISS, *J. pr.* [2] **100**, 174). — Blättchen (aus Alkohol). Wird beim Liegen an der Luft gelb.

1-Nitroso-2-methylnitrosamino-naphthalin, Methyl-[1-nitroso-naphthyl-(2)]-nitrosamin $C_{11}H_9O_2N_3 = ON\cdot C_{10}H_6\cdot N(NO)\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von 1-Nitroso-2-methylamino-naphthalin mit Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure unter Eiskühlung (FISCHER, DIETRICH, WEISS, *J. pr.* [2] **100**, 169). — Gelbes Krystallpulver (aus verd. Methanol).

1-Nitro-2-amino-naphthalin, 1-Nitro-naphthylamin-(2) $C_{10}H_8O_2N_2$, siehe nebenstehende Formel (H 1313; E I 544). *B.* Durch Reduktion von 1.2-Dinitro-naphthalin mit Zinn(II)-chlorid in Alkohol + Eisessig in Gegenwart von Chlorwasserstoff (VESELÝ, DVOŘÁK, *Bl.* [4] **33**, 331). Durch Verseifen von 1-Nitro-2-acetamino-naphthalin in alkoh. Lösung mit siedender konzentrierter Salzsäure (vgl. H 1313) (RYAN, DRUMM, *Pr. irish Acad.* **34** [B] [1917/19], 173; *Chem. Abstr.* **13** [1919], 564; HODGSON, KILNER, *Soc.* **1926**, 8). — F: 126—127° (V., Dv.), 123—124° (R., DR.). — Gibt mit Formaldehyd in Eisessig N.N′-Methylen-bis-[1-nitro-naphthylamin-(2)] (MORGAN, JONES, *J. Soc. chem. Ind.* **42**, 94 T; *C.* **1923** I, 1626).

1-Nitro-2-anilino-naphthalin, N-Phenyl-1-nitro-naphthylamin-(2) $C_{16}H_{12}O_2N_2 = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Nitro-naphthylamin-(2) mit Brombenzol in Gegenwart von Kaliumcarbonat, Kupferstaub und Kaliumjodid in Nitrobenzol (RYAN, DRUMM, *Pr. irish Acad.* **34** [B] [1917/19], 173; *Chem. Abstr.* **13** [1919], 564) oder ohne Lösungsmittel (VESELÝ, DVOŘÁK, *Bl.* [4] **33**, 333). — Orangefarbene Krystalle (V., Dv.) oder rote Prismen (R., DR.) (aus Alkohol). F: 110—111° (V., Dv.), 105—106° (R., DR.). Leicht löslich in Äther, Eisessig, Benzol und heißem Alkohol, unlöslich in verdünnter alkoholischer Salzsäure (R., DR.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tiefrot (R., DR.).

N-[2.4-Dinitro-phenyl]-1-nitro-naphthylamin-(2) $C_{16}H_{10}O_6N_4 = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Neben x-Trinitro-[phenyl-β-naphthylamin] beim Behandeln von Acetyl-phenyl-β-naphthylamin mit Stickstofftetroxyd in absol. Alkohol oder mit Salpetersäure in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Isoamylnitrit (RYAN, DRUMM, *Pr. irish Acad.* **34** [B] [1917/19], 168; *Chem. Abstr.* **13** [1919], 563, 564). Beim Behandeln von N-Nitroso-N-phenyl-β-naphthylamin mit 4—6 Mol Salpetersäure (D: 1,43) in Eisessig (R., DR., *Pr. irish Acad.* **34** [B], 171; *Chem. Abstr.* **13**, 564). Beim Erhitzen von 1-Nitro-naphthylamin (2) mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in Nitrobenzol bei Gegenwart von Kaliumcarbonat, Kupferstaub und Kaliumjodid auf 190—200° (R., DR., *Pr. irish Acad.* **34** [B], 173; *Chem. Abstr.* **13**, 564). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 242—243°.

N.N′-Methylen-bis-[1-nitro-naphthylamin-(2)] $C_{21}H_{16}O_4N_4 = (O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot NH)_2CH_2$. *B.* Aus 1-Nitro-naphthylamin-(2) in Eisessig durch Zusatz von Formaldehyd-Lösung (MORGAN, JONES, *J. Soc. chem. Ind.* **42**, 94 T; *C.* **1923** I, 1626). — Krystallisiert aus Eisessig in gelben bis orangefarbenen Nadeln, aus Pyridin in roten Prismen. F: 222—223° (Zers). Die gelbe, in Chloroform und Benzol unlösliche Form wird beim Stehenlassen in Eisessig sowie beim Kochen mit Chloroform oder Benzol orange und geht beim Umkrystallisieren aus Pyridin vollständig in die rote Form über, aus der sie durch Kochen mit Eisessig zurückerhalten wird. — Wird durch siedende verdünnte Mineralsäuren vollständig hydrolysiert.

1-Nitro-2-acetamino-naphthalin, N-Acetyl-1-nitro-naphthylamin-(2) $C_{12}H_{10}O_3N_2 = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 1313; E I 544). *B.* und *Darst.* Neben N-Acetyl-6-nitro-naphthylamin-(2) und N-Acetyl-8-nitro-naphthylamin-(2) beim Behandeln von Acetyl-β-naphthylamin in Eisessig mit 65%iger Salpetersäure bei 25—30° (VESELÝ, JAKEŠ, *Bl.* [4] **33**, 944; FRANZEN, HELWERT, *J. pr.* [2] **102**, 192; HARTMAN, SMITH, *Org. Synth.* **13** [1933], 72; Coll. Vol. II [1943], 438) oder mit 70%iger Salpetersäure bei 8—10° (HODGSON, KILNER, *Soc.* **1926**, 8). Trennung von den isomeren Produkten durch Behandlung mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge, worin nur N-Acetyl-1-nitro-naphthylamin-(2) löslich ist: FR., HE., *J. pr.* [2] **102**, 193. Zur Trennung vgl. a. VESELÝ, JAKEŠ. — F: 126° (V., J.), 123—124° (HA., SMITH; RYAN, DRUMM, *Pr. irish Acad.* **34** [B] [1917/19], 173; *Chem. Abstr.* **13** [1919], 564), 123,5° (FR., HE.). 1 g löst sich bei 0° in 52 cm³ eines Gemisches aus 1 Tl. 50%iger Kalilauge, 4 Tln. Wasser und 1 Tl. Alkohol (FR., HE., *J. pr.* [2] **102**, 191). — Gibt bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure bei 5° N-Acetyl-1.5-dinitro-naphthylamin-(2) und N-Acetyl-1.8-dinitro-naphthylamin-(2) (V., J., *Bl.* [4] **33**, 951). Nitrierung unter anderen Bedingungen: V., J.

N-p-Toluolsulfonyl-N-methyl-1-nitro-naphthylamin-(2) $C_{18}H_{16}O_4N_2S = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (E I 545). F: 148° (MORGAN, GILMOUR, *J. Soc. chem. Ind.* 41, 4 T; *C.* 1922 I, 1106).

N-p-Toluolsulfonyl-N-butyl-1-nitro-naphthylamin-(2) $C_{21}H_{22}O_4N_2S = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot N([CH_2]_3 \cdot CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) auf N-p-Toluolsulfonyl-N-butyl-naphthylamin-(2) in Eisessig bei 40—50° (REILLY, DRUMM, O'SULLIVAN, *J. Soc. chem. Ind.* 46, 437 T; *C.* 1928 I, 345). — Prismen (aus Alkohol). F: 129—130°.

3-Nitro-2-anilino-naphthalin (?), N-Phenyl-3-nitro-naphthylamin-(2) (?) $C_{16}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Acetylphenyl-β-naphthylamin beim Behandeln mit Stickstofftetroxyd in feuchtem Äther oder mit 3 Tln. Salpetersäure (D: 1,43) (RYAN, DRUMM, *Pr. irish Acad.* 34 [B] [1917/19], 168, 169; *Chem. Abstr.* 13 [1919], 563). — Krystalle (aus Xylol). F: 119—120°.

4-Nitro-2-amino-naphthalin, 4-Nitro-naphthylamin-(2) $C_{10}H_8O_2N_2$, siehe nebenstehende Formel. *B.* Neben 3-Nitro-naphthylamin-(1) beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine ammoniakalisch-alkoholische Lösung von 1.3-Dinitro-naphthalin und anschließenden Kochen (VESELÝ, DVOŘÁK, *Bl.* [4] 33, 327). — Rote Nadeln. F: 95°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

4-Nitro-2-dimethylamino-naphthalin $C_{12}H_{12}O_2N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Nitro-2-amino-naphthalin mit Dimethylsulfat auf 160° (VESELÝ, VOJTĚCH, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* 1, 109; *C.* 1929 II, 425). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 65°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Pikrat. Gelbe Stäbchen (aus Alkohol). F: 194° bis 196°.

4-Nitro-2-acetamino-naphthalin, N-Acetyl-4-nitro-naphthylamin-(2) $C_{12}H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Acetanhydrid auf 4-Nitro-2-amino-naphthalin (VESELÝ, DVOŘÁK, *Bl.* [4] 33, 328). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 237—238° (V., Dv., *Bl.* [4] 33, 328). Leichter löslich in Alkohol als N-Acetyl-3-nitro-naphthylamin-(1). — Liefert bei der Einw. von 1 Mol Brom in Eisessig 1-Brom-4-nitro-2-acetamino-naphthalin (V., Dv., *Chem. Listy* 17, 165; *C.* 1924 II, 648).

5-Nitro-2-amino-naphthalin, 5-Nitro-naphthylamin-(2) $C_{10}H_8O_2N_2$, siehe nebenstehende Formel (H 1314). *B.* Bei der Reduktion von 1.6-Dinitronaphthalin mit Ammoniumsulfid in siedendem Alkohol (VESELÝ, DVOŘÁK, *Bl.* [4] 33, 327). Zur Bildung aus β-Naphthylaminnitrat durch Einw. von konz. Schwefelsäure (H 1314) vgl. MORGAN, CHAZAN, *J. Soc. chem. Ind.* 41, 1 T; *C.* 1922 I, 1107; M., JONES, *J. Soc. chem. Ind.* 42, 95 T; *C.* 1923 I, 1627. — Gibt mit Formaldehyd in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Salzsäure je nach den Bedingungen 5.5'-Dinitro-2.2'-diamino-1.1'-dinaphthylmethan (Syst. Nr. 1793) oder 3'.6''-Dinitro-[dibenzo-1'.2':1.2; 1''.2'':7.8-acridin] (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 3094) (M., J.). — Sulfat. Schwerer löslich als das Sulfat des 8-Nitro-naphthylamins-(2) (M., CH.).

5-Nitro-2-dimethylamino-naphthalin $C_{12}H_{12}O_2N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 5-Nitro-2-amino-naphthalin mit Dimethylsulfat auf 160° (VESELÝ, VOJTĚCH, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* 1, 112; *C.* 1929 II, 425). — Rote Nadeln. F: 74°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Essigsäure. — Perchlorat. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Pikrat. F: 176—177°.

Trimethyl-[5-nitro-naphthyl-(2)]-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{16}O_3N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Nitrat entsteht durch Einw. von konz. Salpetersäure (D: 1,52) auf Trimethyl-β-naphthyl-ammoniumnitrat unter Wasserkühlung (INGHAM, *Soc.* 1927, 1973). Das methylschwefelsaure Salz entsteht beim Kochen von 5-Nitro-2-amino-naphthalin mit 4 Mol Dimethylsulfat in Benzol (INGHAM, *Soc.* 1927, 1974). — Jodid $C_{13}H_{15}O_2N_2 \cdot I$. Goldgelbe Prismen (aus Wasser). F: 194° (Zers.). — Nitrat $C_{13}H_{15}O_2N_2 \cdot NO_3$. Orangegelbe Prismen (aus wäßr. Alkohol). F: 231° (Zers.). — Pikrat. Kanariengelbe Prismen (aus wäßr. Aceton). Erweicht bei 248° und schmilzt bei 254° (Zers.).

5-Nitro-2-[2-chlor-benzylidenamino]-naphthalin $C_{17}H_{11}O_2N_2Cl = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot N:CH \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Erhitzen von 5-Nitro-2-amino-naphthalin mit 2-Chlor-benzaldehyd auf dem Wasserbad (MAYER, BANSA, *B.* 54, 22). — Grünstichig gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 164°.

5-Nitro-2-acetamino-naphthalin, N-Acetyl-5-nitro-naphthylamin-(2) $C_{12}H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 1315). F: 186° (MORGAN, CHAZAN, *J. Soc. chem. Ind.* 41, 1 T; *C.* 1922 I, 1107). — Liefert beim Behandeln mit 1 Mol Brom in Eisessig 1-Brom-5-nitro-2-acetamino-naphthalin (VESELÝ, DVOŘÁK, *Chem. Listy* 17, 165; *C.* 1924 II, 648). Gibt beim Nitrieren mit wasserfreier Salpetersäure unter Wasserkühlung N-Acetyl-1.5-dinitro-naphthylamin-(2) (V., JAKEŠ, *Bl.* [4] 33, 950).

N-p-Toluolsulfonyl-5-nitro-naphthylamin-(2) $C_{17}H_{14}O_4N_2S = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Nitro-naphthylamin-(2) und p-Toluolsulfochlorid in trockenem Pyridin (BELL, *Soc.* **1929**, 2785). — Krystalle (aus Eisessig). F: 158°. — Wird durch Salpetersäure (D: 1,5) in essigsaurer Lösung zu N-p-Toluolsulfonyl-1.5-dinitro-naphthylamin-(2) nitriert.

6-Nitro-2-amino-naphthalin, 6-Nitro-naphthylamin-(2) $C_{10}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 1-Nitro-naphthylamin-(2) und 8-Nitro-naphthylamin-(2) beim Behandeln von Acetyl-β-naphthylamin mit 65%iger Salpetersäure in Eisessig bei 25—30° und Verseifen der nitrierten Acetylverbindungen mit Schwefelsäure auf dem Wasserbad (VESELÝ, JAKEŠ, *Bl.* [4] **33**, 944, 947). — Hellorangefarbene, metallisch glänzende Schuppen (aus Alkohol). F: 203°. Schwerer löslich in Alkohol als 8-Nitro-2-amino-naphthalin. — $2C_{10}H_8O_2N_2 + H_2SO_4$. Nadeln. — $C_{10}H_8O_2N_2 + H_2SO_4$. Farblose oder gelbliche Masse, die sich bald in Nadeln umwandelt.

6-Nitro-2-methylamino-naphthalin $C_{11}H_{10}O_2N_2 = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Durch Verseifen von 6-Nitro-2-[methyl-acetyl-amino]-naphthalin mit Schwefelsäure (VESELÝ, VOJTĚCH, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 113; *C.* **1929** II, 425). — Goldgelbe, metallisch glänzende Tafeln (aus Alkohol). F: 185—186°. — Pikrat. F: 138—140°.

6-Nitro-2-dimethylamino-naphthalin $C_{12}H_{12}O_2N_2 = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 6-Nitro-2-amino-naphthalin mit Dimethylsulfat auf 150° (VESELÝ, VOJTĚCH, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 112; *C.* **1929** II, 425). — Rote Stäbchen (aus Alkohol). F: 164°. Ziemlich leicht löslich in Benzol und Essigsäure, weniger in Alkohol und Äther. — Pikrat. Gelbe Blättchen. F: 158—160°. Schwer löslich in Alkohol.

6-Nitro-2-acetamino-naphthalin, N-Acetyl-6-nitro-naphthylamin-(2) $C_{12}H_{10}O_3N_2 = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* s. o. bei 6-Nitro-naphthylamin-(2). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 224° (VESELÝ, JAKEŠ, *Bl.* [4] **33**, 944). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, weniger in Benzol und Xylol, unlöslich in Äther und in kaltem Wasser. — Liefert bei der Bromierung mit 1 Mol Brom in Eisessig 1-Brom-6-nitro-2-acetamino-naphthalin (V., DVOŘÁK, *Chem. Listy* **17**, 165; *C.* **1924** II, 648).

6-Nitro-2-[methyl-acetyl-amino]-naphthalin, N-Methyl-N-acetyl-6-nitro-naphthylamin-(2) $C_{13}H_{12}O_3N_2 = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 186—187° (VESELÝ, VOJTĚCH, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 112; *C.* **1929** II, 425).

8-Nitro-2-amino-naphthalin, 8-Nitro-naphthylamin-(2) $C_{10}H_8O_2N_2$, siehe nebenstehende Formel (H 1315). *B.* Bei der Reduktion von 1.7-Dinitronaphthalin mit Ammoniumsulfid in siedendem Alkohol (VESELÝ, DVOŘÁK, *Bl.* [4] **33**, 327). Zur Bildung aus β-Naphthylaminnitrat durch Einw. von konz. Schwefelsäure [vgl. H 1314 bei 5-Nitro-naphthylamin-(2)] vgl. MORGAN, CHAZAN, *J. Soc. chem. Ind.* **41**, 1 T; *C.* **1922** I, 1107; M., JONES, *J. Soc. chem. Ind.* **42**, 95 T; *C.* **1923** I, 1627. Eine weitere Bildung s. im Artikel 6-Nitro-naphthylamin-(2). — F: 104—105° (V., Dv.). In Alkohol leichter löslich als 6-Nitro-naphthylamin-(2) (V., JAKEŠ, *Bl.* [4] **33**, 946). — Gibt mit Formaldehyd in Alkohol N.N'-Methylen-bis-[8-nitro-naphthylamin-(2)], bei Gegenwart von Salzsäure in Alkohol 8.8'-Dinitro-2.2'-diamino-1.1'-dinaphthylmethan (Syst. Nr. 1793) (M., Jo.). — Färbt Acetatseide orangegelb bis rot (I. G. Farbenind., D.R.P. 428176; *C.* **1926** II, 647; *Frdl.* **15**, 877). — Sulfat. Leichter löslich als das Sulfat des 5-Nitro-naphthylamins-(2) (M., CH.).

8-Nitro-2-dimethylamino-naphthalin $C_{12}H_{12}O_2N_2 = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 8-Nitro-2-amino-naphthalin mit Dimethylsulfat auf 135° (VESELÝ, VOJTĚCH *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 112; *C.* **1929** II, 425). — Rote Blättchen. F: 77°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Pikrat. F: 174—176°.

Trimethyl-[8-nitro-naphthyl-(2)]-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{16}O_3N_2 = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht beim Kochen von 8-Nitro-2-amino-naphthalin mit 4 Mol Dimethylsulfat in Benzol (INGHAM, *Soc.* **1927**, 1974). — Jodid. F: 180°. — Pikrat. F: 221—223°.

N.N'-Methylen-bis-[8-nitro-naphthylamin-(2)] $C_{21}H_{16}O_4N_4 = (O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot NH)_2CH_2$. *B.* Durch Schütteln von 8-Nitro-naphthylamin-(2) mit Formaldehyd-Lösung in Alkohol (MORGAN, JONES, *J. Soc. chem. Ind.* **42**, 95 T; *C.* **1923** I, 1626). — Karminrotes Krystallpulver (aus Pyridin + Ligroin). F: 178°. Leicht löslich in Butylacetat und Pyridin, schwer in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. — Wird beim Erwärmen mit Mineralsäuren hydrolysiert.

8-Nitro-2-acetamino-naphthalin, N-Acetyl-8-nitro-naphthylamin-(2) $C_{12}H_{10}O_3N_2 = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 1315). Gibt mit 1 Mol Brom in Eisessig 1-Brom-8-nitro-2-acetamino-naphthalin (VESELÝ, DVOŘÁK, *Chem. Listy* **17**, 165; *C.* **1924** II, 648). Gibt beim Nitrieren mit wasserfreier Salpetersäure unter Wasserkühlung N-Acetyl-1.8-dinitro-naphthylamin-(2) (V., JAKEŠ, *Bl.* [4] **33**, 949).

N-[3-Nitro-benzolsulfonyl]-8-nitro-naphthylamin-(2) $C_{16}H_{11}O_6N_3S = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 8-Nitro-naphthylamin-(2) und 3-Nitro-benzolsulfochlorid in Pyridin (BELL, *Soc.* **1929**, 2786). — Nadeln (aus Eisessig). F: 196°. — Liefert bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,5) N-[3-Nitro-benzolsulfonyl]-1.6.8-trinitro-naphthylamin-(2).

N-p-Toluolsulfonyl-8-nitro-naphthylamin-(2) $C_{17}H_{14}O_4N_2S = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 8-Nitro-naphthylamin-(2) und p-Toluolsulfochlorid in trockenem Pyridin (BELL, *Soc.* **1929**, 2786). — Nadeln (aus Eisessig). F: 139°. — Wird durch Salpetersäure (D: 1,5) in essigsaurer Lösung zu N-p-Toluolsulfonyl-1.8-dinitro-naphthylamin-(2) nitriert.

Malonsäure-bis-[x-nitro-naphthyl-(2)-amid] $C_{23}H_{16}O_6N_4 = (O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO)_2CH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Chlormercapto-malonsäure-bis-β-naphthylamid (?) (S. 725) mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbad (NAIK, JADHAV, *J. indian chem. Soc.* **3**, 270; *C.* **1927 I**, 1457). — Gelblich. F: 185° (Zers.).

1-Brom-4-nitro-2-amino-naphthalin, 1-Brom-4-nitro-naphthylamin-(2) $C_{10}H_7O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifen von 1-Brom-4-nitro-2-acetamino-naphthalin mit alkoh. Salzsäure (VESELÝ, DVOŘÁK, *Chem. Listy* **17**, 165; *C.* **1924** II, 648). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 155° (korr.).

Br · NH2 · NO2

1-Brom-4-nitro-2-acetamino-naphthalin $C_{12}H_9O_3N_2Br = O_2N \cdot C_{10}H_5Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol Brom in Eisessig auf 4-Nitro-2-acetamino-naphthalin unter Kühlung (VESELÝ, DVOŘÁK, *Chem. Listy* **17**, 165; *C.* **1924** II, 648). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 175—176° (korr.).

1-Brom-5-nitro-2-amino-naphthalin, 1-Brom-5-nitro-naphthylamin-(2) $C_{10}H_7O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifen von 1-Brom-5-nitro-2-acetamino-naphthalin mit alkoh. Salzsäure (VESELÝ, DVOŘÁK, *Chem. Listy* **17**, 165; *C.* **1924** II, 648). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 142—143° (korr.).

Br · NH2 · O2N

1-Brom-5-nitro-2-acetamino-naphthalin $C_{12}H_9O_3N_2Br = O_2N \cdot C_{10}H_5Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol Brom in Eisessig auf 5-Nitro-2-acetamino-naphthalin unter Kühlung (VESELÝ, DVOŘÁK, *Chem. Listy* **17**, 165; *C.* **1924** II, 648). In geringer Menge neben 1-Brom-x-dinitro-2-acetamino-naphthalin beim Nitrieren von 1-Brom-2-acetamino-naphthalin mit Salpetersäure (D: 1,5) in konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung (V., Dv.). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 194° (korr.).

1-Brom-6-nitro-2-amino-naphthalin, 1-Brom-6-nitro-naphthylamin-(2) $C_{10}H_7O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifen von 1-Brom-6-nitro-2-acetamino-naphthalin mit alkoh. Salzsäure (VESELÝ, DVOŘÁK, *Chem. Listy* **17**, 165; *C.* **1924** II, 648). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 222—223° (korr.).

Br · NH2 · O2N

1-Brom-6-nitro-2-acetamino-naphthalin $C_{12}H_9O_3N_2Br = O_2N \cdot C_{10}H_5Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol Brom in Eisessig auf eine Lösung von 6-Nitro-2-acetamino-naphthalin in Eisessig unter Kühlung (VESELÝ, DVOŘÁK, *Chem. Listy* **17**, 165; *C.* **1924** II, 648). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 206—207°.

1-Brom-8-nitro-2-amino-naphthalin, 1-Brom-8-nitro-naphthylamin-(2) $C_{10}H_7O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifen von 1-Brom-8-nitro-2-acetamino-naphthalin mit alkoh. Salzsäure (VESELÝ, DVOŘÁK, *Chem. Listy* **17**, 165; *C.* **1924** II, 648). — Orangefarbene Nadeln. F: 142—143° (korr.).

O2N Br · NH2

1-Brom-8-nitro-2-acetamino-naphthalin $C_{12}H_9O_3N_2Br = O_2N \cdot C_{10}H_5Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol Brom in Eisessig auf eine Lösung von 8-Nitro-2-acetamino-naphthalin in Eisessig unter Kühlung (VESELÝ, DVOŘÁK, *Chem. Listy* **17**, 165; *C.* **1924** II, 648). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 180° (korr.).

1.5-Dinitro-2-amino-naphthalin, 1.5-Dinitro-naphthylamin-(2) $C_{10}H_7O_4N_3$, s. nebenstehende Formel (vgl. H 1315). *B.* Durch Verseifen von N-Acetyl-1.5-dinitro-naphthylamin-(2) mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (VESELÝ, JAKEŠ, *Bl.* [4] **33**, 950) oder von N-p-Toluolsulfonyl-1.5-dinitro-naphthylamin-(2) mit Schwefelsäure (BELL, *Soc.* **1929**, 2786). — Gelbe Krystalle (V., J.), Nadeln (aus alkoh. Pyridin) (BELL). F: 191° (V., J.; BELL). Schwer löslich in Alkohol (V., J.).

NO2 · NH2 · O2N

1.5-Dinitro-2-dimethylamino-naphthalin $C_{12}H_{11}O_4N_3 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Nitrieren von 5-Nitro-2-dimethylamino-naphthalin (VESELÝ, VOJTĚCH, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 116). Neben 1.8-Dinitro-2-dimethylamino-naphthalin durch Nitrieren von Dimethyl-

β-naphthylamin mit starker Salpetersäure, anfangs in schwefelsaurer Lösung bei —6°, dann in essigsaurer Lösung (V., V., *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 115; *C.* **1929** II, 425). — Orangefarbene Krystalle, Tafeln (aus heißem Alkohol), Nadeln (aus kaltem Alkohol). F: 110°.

1.5-Dinitro-2-acetamino-naphthalin, N-Acetyl-1.5-dinitro-naphthylamin-(2) $C_{12}H_9O_5N_3$ = $(O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Vgl. dazu auch die Angaben H 1316 bei N-Acetyl-1.8-dinitro-naphthylamin-(2). — *B.* Bei der Nitrierung von N-Acetyl-5-nitro-naphthylamin-(2) mit wasserfreier Salpetersäure unter Wasserkühlung oder, neben N-Acetyl-1.8-dinitro-naphthylamin-(2), von N-Acetyl-1-nitro-naphthylamin-(2) mit Salpeterschwefelsäure bei 5° (Veselý, Jakeš, *Bl.* [4] **33**, 950, 951). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 200—201°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol.

N-p-Toluolsulfonyl-1.5-dinitro-naphthylamin-(2) $C_{17}H_{13}O_6N_3S$ = $(O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) auf N-p-Toluolsulfonyl-5-nitro-naphthylamin-(2) in Eisessig (Bell, *Soc.* **1929**, 2786). — Krystalle (aus Eisessig). F: 182°.

1.6-Dinitro-2-amino-naphthalin, 1.6-Dinitro-naphthylamin-(2) $C_{10}H_7O_4N_3$, s. nebenstehende Formel (H 1315). *B.* Durch Hydrolyse von N-[3-Nitro-benzolsulfonyl]-1.6-dinitro-naphthylamin-(2) (Bell, *Soc.* **1929**, 2786) oder von N-p-Toluolsulfonyl-1.6-dinitro-naphthylamin-(2) (Bell, *Soc.* **1929**, 2785) mit Schwefelsäure. — F: 246°. — Liefert beim Erwärmen mit Acetanhydrid in Gegenwart von wenig Schwefelsäure N-Acetyl- und N.N-Diacetyl-1.6-dinitronaphthylamin-(2).

NO_2 · NH_2 · O_2N

1.6-Dinitro-2-acetamino-naphthalin, N-Acetyl-1.6-dinitro-naphthylamin-(2) $C_{12}H_9O_5N_3$ = $(O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Neben 1.8-Dinitro-2-acetamino-naphthalin durch Nitrierung von Acetyl-β-naphthylamin mit 65%iger Salpetersäure in Eisessig bei ca. 25—30° und weitere Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) auf die leichter lösliche, aus 6- und 8-Nitro-2-acetamino-naphthalin bestehende Fraktion des Reaktionsprodukts (Bell, *Soc.* **1929**, 2785). Eine weitere Bildung s. bei der vorangehenden Verbindung. — Krystalle (aus Pyridin, Eisessig, Aceton oder Benzol). F: 230°. Schwerer löslich in Aceton als N.N-Diacetyl-1.6-dinitro-naphthylamin-(2).

1.6-Dinitro-2-diacetylamino-naphthalin, N.N-Diacetyl-1.6-dinitro-naphthylamin-(2) $C_{14}H_{11}O_6N_3$ = $(O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Neben N-Acetyl-1.6-dinitro-naphthylamin-(2) durch Erwärmen von 1.6-Dinitro-naphthylamin-(2) mit Acetanhydrid in Gegenwart von wenig Schwefelsäure (Bell, *Soc.* **1929**, 2785). Durch Behandeln von N-Acetyl-1.6-dinitro-naphthylamin-(2) mit siedendem Acetanhydrid (Bell). — Nadeln (aus Aceton). F: 185°. Leichter löslich in Aceton als N-Acetyl-1.6-dinitro-naphthylamin-(2).

N-[3-Nitro-benzolsulfonyl]-1.6-dinitro-naphthylamin-(2) $C_{16}H_{10}O_8N_4S$ = $(O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) auf 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-β-naphthylamid in Eisessig (Bell, *Soc.* **1929**, 2786). — Nadeln (aus Eisessig). F: 252° (Zers.). — Löst sich nur sehr langsam in Schwefelsäure unter Abspaltung von 1.6-Dinitro-naphthylamin-(2). Gibt bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) N-[3-Nitro-benzolsulfonyl] 1.6.8-trinitro-naphthylamin-(2).

N-p-Toluolsulfonyl-1.6-dinitro-naphthylamin-(2) $C_{17}H_{13}O_6N_3S$ = $(O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (E I 545). Krystalle (aus Pyridin). F: 204° (Bell, *Soc.* **1929**, 2785). — Wird durch kalte Schwefelsäure zu 1.6-Dinitro-naphthylamin-(2) hydrolysiert.

1.8-Dinitro-2-amino-naphthalin, 1.8-Dinitro-naphthylamin-(2) $C_{10}H_7O_4N_3$, s. nebenstehende Formel (H 1315). *B.* Durch Verseifen von 1.8-Dinitro-2-acetamino-naphthalin mit alkoh. Salzsäure (Veselý, Jakeš, *Bl.* [4] **33**, 950). — Gelbliche Nadeln oder orangefarbene Schuppen (aus Alkohol) (V., J.). — Gibt mit der äquivalenten Menge p-Toluolsulfochlorid in Pyridin N-p-Toluolsulfonyl- und N.N-Di-p-toluolsulfonyl-1.8-dinitro-naphthylamin-(2) (Bell, *Soc.* **1929**, 2788).

O_2N NO_2 · NH_2

1.8-Dinitro-2-dimethylamino-naphthalin $C_{12}H_{11}O_4N_3$ = $(O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Nitrierung von 8-Nitro-2-dimethylamino-naphthalin (Veselý, Vojtěch, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 115; *C.* **1929** II, 425). Zur Bildung durch Nitrierung von Dimethyl-β-naphthylamin vgl. den Artikel 1.5-Dinitro-2-dimethylamino-naphthalin (S. 734). — Krystalle (aus Alkohol). F: 176—177°. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Natronlauge auf dem Wasserbad 1.8-Dinitro-2-oxy-naphthalin.

1.8-Dinitro-2-acetamino-naphthalin, N-Acetyl-1.8-dinitro-naphthylamin-(2) $C_{12}H_9O_5N_3$ = $(O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 1316). *B.* Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) unter Kühlung auf N-Acetyl-8-nitro-naphthylamin-(2) (Veselý, Jakeš, *Bl.* [4] **33**, 949; vgl. Bell, *Soc.* **1929**, 2785) oder auf N-Acetyl-1-brom-naphthylamin-(2) (V., Dvořák, *Chem. Listy* **17**, 164; *C.* **1924** II, 647). Neben N-Acetyl-1.5-dinitro-naphthylamin-(2) bei der Nitrierung von N-Acetyl-1-nitronaphthylamin-(2) mit Salpeterschwefelsäure bei 5° (V., J., *Bl.* [4] **33**, 951). — F: 236° (V., J.), 235—236° (korr.) (V., Dv.).

N-p-Toluolsulfonyl-1.8-dinitro-naphthylamin-(2) $C_{17}H_{13}O_6N_3S = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Neben N.N-Di-p-toluolsulfonyl-1.8-dinitro-naphthylamin-(2) aus 1.8-Dinitro-naphthylamin-(2) und der äquivalenten Menge p-Toluolsulfochlorid in Pyridin (BELL, *Soc.* **1929**, 2788). Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) auf N-p-Toluolsulfonyl-8-nitro-naphthyl-amin-(2) in Eisessig (BELL, *Soc.* **1929**, 2786). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 221° (Zers.).

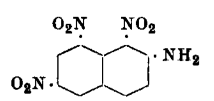
N.N-Di-p-toluolsulfonyl-1.8-dinitro-naphthylamin-(2) $C_{24}H_{19}O_8N_3S_2 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von p-Toluolsulfochlorid in Pyridin auf 1.8-Dinitro-naphthylamin-(2) oder auf N-p-Toluolsulfonyl-1.8-dinitro-naphthylamin-(2) (BELL, *Soc.* **1929**, 2789). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Amorphes Pulver. F: 258° (Zers.). Sehr schwer löslich.

x-Dinitro-2-dimethylamino-naphthalin, N.N-Dimethyl-x-dinitro-naphthylamin-(2) $C_{12}H_{11}O_4N_3 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Nitrierung von Dimethyl-β-naphthylamin in Eisessig bei —3° bis +5° mit 86%iger Salpetersäure (VESELÝ, VOJTĚCH, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 115; *C.* **1929** II, 425). — Orangefarbene Blättchen (aus Benzol). F: 157—158°. Schwer löslich in Alkohol.

1-Brom-x-dinitro-2-amino-naphthalin, 1-Brom-x-dinitro-naphthylamin-(2) $C_{10}H_6O_4N_3Br = (O_2N)_2C_{10}H_4Br \cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen von 1-Brom-x-dinitro-2-acetamino-naphthalin mit alkoh. Salzsäure (VESELÝ, DVOŘÁK, *Chem. Listy* **17**, 164; *C.* **1924** II, 648). — Orangegelbe Blättchen. F: 172°.

1-Brom-x-dinitro-2-acetamino-naphthalin, N-Acetyl-1-brom-x-dinitro-naphthylamin-(2) $C_{12}H_8O_5N_3Br = (O_2N)_2C_{10}H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Neben wenig 1-Brom-5-nitro-2-acetamino-naphthalin beim Nitrieren von 1-Brom-2-acetamino-naphthalin mit Salpetersäure (D: 1,5) in konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung (VESELÝ, DVOŘÁK, *Chem. Listy* **17**, 164; *C.* **1924** II, 647). — Gelbe Stäbchen (aus Eisessig und Alkohol). F: 250—251°.

1.6.8-Trinitro-2-amino-naphthalin, 1.6.8-Trinitro-naphthylamin-(2) $C_{10}H_6O_6N_4$, s. nebenstehende Formel (H 1316). *B.* Bei Einw. von Ammoniak im Rohr bei 100° auf 7-Chlor (oder 7-Brom)-1.3.8-trinitro-naphthalin oder auf 1.6.8-Trinitro-2-methoxy(oder 2-äthoxy)-naphthalin (vgl. H 1316) (VAN DER KAM, *R.* **45**, 572). Durch Verseifen von N-[3-Nitro-benzolsulfonyl]-1.6.8-trinitro-naphthylamin-(2) mit Schwefelsäure (BELL, *Soc.* **1929**, 2786). — Gelbe Krystalle mit 1 C_3H_6O (aus Aceton), die das Aceton schon beim Aufbewahren an der Luft abgeben (V. D. KAM, *R.* **45**, 572), Krystalle (aus Pyridin) (BELL). F: 300° (Zers.) (V. D. KAM, *R.* **45**, 572, 727; BELL). Sehr leicht löslich in Eisessig und Aceton, ziemlich leicht in Benzol, Alkohol, Chloroform, Äther, Ligroin und Schwefelkohlenstoff (V. D. KAM, *R.* **45**, 573; vgl. jedoch V. D. KAM, *R.* **45**, 727), sehr leicht löslich in Acetanhydrid (V. D. KAM, *R.* **45**, 727). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat zunächst in alkalischer, dann in schwefelsaurer Lösung 3.5-Dinitro-phthalsäure (V. D. KAM, *R.* **45**, 574).



1.6.8-Trinitro-2-methylamino-naphthalin $C_{11}H_8O_6N_4 = (O_2N)_3C_{10}H_4 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 7-Chlor-1.3.8-trinitro-naphthalin oder von 1.6.8-Trinitro-2-methoxy (oder 2-äthoxy)-naphthalin mit einer alkoh. Lösung von Methylamin im Rohr auf 100° (VAN DER KAM, *R.* **45**, 572, 723). — Rotbraune Krystalle (aus Acetanhydrid). F: 257° (Zers.) (V. D. KAM, *R.* **45**, 573, 727). Sehr leicht löslich in Acetanhydrid, ziemlich leicht in Eisessig, Alkohol, Aceton, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Äther und Ligroin (V. D. KAM, *R.* **45**, 573; vgl. jedoch *R.* **45**, 727).

1.6.8-Trinitro-2-dimethylamino-naphthalin $C_{12}H_{10}O_6N_4 = (O_2N)_3C_{10}H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 7-Chlor-1.3.8-trinitro-naphthalin mit Dimethylamin und Alkohol im Rohr auf 100° (VAN DER KAM, *R.* **45**, 723). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig) (V. D. KAM, *R.* **45**, 727), dunkelbraune Krystalle (V. D. KAM, *R.* **45**, 738). F: 226° (V. D. KAM, *R.* **45**, 727, 738). Leicht löslich in Acetanhydrid, Eisessig, Alkohol, Aceton und Benzol, löslich in Chloroform, Petroläther, Äther und Schwefelkohlenstoff (V. D. KAM, *R.* **45**, 727).

1.6.8-Trinitro-2-äthylamino-naphthalin $C_{12}H_{10}O_6N_4 = (O_2N)_3C_{10}H_4 \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Analog 1.6.8-Trinitro-2-methylamino-naphthalin (VAN DER KAM, *R.* **45**, 723). — Hellbraune oder orangefarbene Nadeln (aus Eisessig, Aceton oder Benzol). Monoklin (TERPSTRA, *Physica* **8**, 95; *C.* **1928** II, 351). F: 216° (V. D. KAM). Brechungsindices der Krystalle: T. Sehr leicht löslich in Acetanhydrid, Eisessig, Aceton, Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Petroläther und Schwefelkohlenstoff (V. D. KAM).

1.6.8-Trinitro-2-diäthylamino-naphthalin $C_{14}H_{14}O_6N_4 = (O_2N)_3C_{10}H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 7-Chlor (oder 7-Brom)-1.3.8-trinitro-naphthalin mit Diäthylamin und Alkohol im Rohr auf 80° (VAN DER KAM, *R.* **45**, 723). — Rotbraune Nadeln (aus Eisessig). F: 135°. In Lösung

und bei höherer Temperatur nicht beständig. Leicht löslich in Acetanhydrid, Eisessig, Aceton, Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Petroläther und Äther.

1.6.8-Trinitro-2-propylamino-naphthalin $C_{13}H_{12}O_6N_4 = (O_2N)_3C_{10}H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog 1.6.8-Trinitro-2-methylamino-naphthalin (VAN DER KAM, *R.* 45, 723). — Bräunlichorangefarbene Krystalle (aus Eisessig, Alkohol oder Benzol). F: 186°. Leicht löslich in Acetanhydrid, Eisessig, Aceton und Chloroform, löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Petroläther, Äther und Schwefelkohlenstoff.

1.6.8-Trinitro-2-dipropylamino-naphthalin $C_{16}H_{18}O_6N_4 = (O_2N)_3C_{10}H_4 \cdot N(CH_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Analog 1.6.8-Trinitro-2-dimethylamino-naphthalin (VAN DER KAM, *R.* 45, 723). — Tiefrote Krystalle (aus Eisessig) (V. D. KAM, *R.* 45, 728), dunkelviolette Krystalle (V. D. KAM, *R.* 45, 738). F: 135° (V. D. KAM, *R.* 45, 728, 738). Leicht löslich in Acetanhydrid, Eisessig, Aceton, Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Petroläther (V. D. KAM, *R.* 45, 728).

1.6.8-Trinitro-2-isopropylamino-naphthalin $C_{13}H_{12}O_6N_4 = (O_2N)_3C_{10}H_4 \cdot NH \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog 1.6.8-Trinitro-2-methylamino-naphthalin (VAN DER KAM, *R.* 45, 723). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig oder Benzol). Schmilzt bei 209° unter Braunfärbung. Leicht löslich in Acetanhydrid, Eisessig, Aceton, Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Petroläther.

1.6.8-Trinitro-2-butylamino-naphthalin $C_{14}H_{14}O_6N_4 = (O_2N)_3C_{10}H_4 \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Analog 1.6.8-Trinitro-2-methylamino-naphthalin (VAN DER KAM, *R.* 45, 723). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 156°. Leicht löslich in Acetanhydrid, Eisessig, Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform, löslich in Petroläther, Äther und Schwefelkohlenstoff.

1.6.8-Trinitro-2-isobutylamino-naphthalin $C_{14}H_{14}O_6N_4 = (O_2N)_3C_{10}H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog 1.6.8-Trinitro-2-methylamino-naphthalin (VAN DER KAM, *R.* 45, 723). — Rotbraune Krystalle (aus Eisessig) oder gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 179°. Leicht löslich in Acetanhydrid, Eisessig, Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform, löslich in Äther und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Petroläther.

1.6.8-Trinitro-2-diisobutylamino-naphthalin $C_{18}H_{22}O_6N_4 = (O_2N)_3C_{10}H_4 \cdot N[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Analog 1.6.8-Trinitro-2-dimethylamino-naphthalin (VAN DER KAM, *R.* 45, 723). — Rotbraune Tafeln (aus Eisessig). F: 173°. Leicht löslich in Acetanhydrid, Eisessig, Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform, löslich in Äther und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Petroläther.

1.6.8-Trinitro-2-n-amylamino-naphthalin $C_{15}H_{16}O_6N_4 = (O_2N)_3C_{10}H_4 \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog 1.6.8-Trinitro-2-methylamino-naphthalin (VAN DER KAM, *R.* 45, 723). — Hellorangefarbene Krystalle (aus Alkohol). Wird bei ca. 150° tieforange und schmilzt bei 181°. Leicht löslich in Acetanhydrid, Eisessig, Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform, löslich in Petroläther, Äther und Schwefelkohlenstoff.

1.6.8-Trinitro-2-isoamylamino-naphthalin $C_{15}H_{16}O_6N_4 = (O_2N)_3C_{10}H_4 \cdot NH \cdot C_5H_{11}$. *B.* Analog 1.6.8-Trinitro-2-methylamino-naphthalin (VAN DER KAM, *R.* 45, 723). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Färbt sich bei ca. 140° orange und schmilzt bei 164°. Leicht löslich in Acetanhydrid, Eisessig, Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, Äther und Schwefelkohlenstoff, schwer in Petroläther.

1.6.8-Trinitro-2-hexylamino-naphthalin $C_{16}H_{18}O_6N_4 = (O_2N)_3C_{10}H_4 \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 7-Chlor-1.3.8-trinitro-naphthalin mit Hexylamin in Alkohol auf dem Wasserbad (HOOGEVEEN, *R.* 46, 920). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 164°. Sehr leicht löslich in Aceton und Chloroform, leicht in Benzol, Eisessig und heißem Alkohol, löslich in Petroläther und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Äther und Wasser.

1.6.8-Trinitro-2-heptylamino-naphthalin $C_{17}H_{20}O_6N_4 = (O_2N)_3C_{10}H_4 \cdot NH \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. *B.* Analog 1.6.8-Trinitro-2-methylamino-naphthalin (VAN DER KAM, *R.* 45, 723). — Gelbe Nadeln oder Tafeln (aus Eisessig) (V. D. KAM, *R.* 45, 727), hellbraune Krystalle (V. D. KAM, *R.* 45, 738). Wird bei ca. 110° orange (V. D. KAM, *R.* 45, 727). F: 136° (V. D. KAM, *R.* 45, 727, 738). Leicht löslich in Acetanhydrid, Eisessig, Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, löslich in Äther, schwer in Petroläther (V. D. KAM, *R.* 45, 727).

1.6.8-Trinitro-2-hexadecylamino-naphthalin $C_{26}H_{38}O_6N_4 = (O_2N)_3C_{10}H_4 \cdot NH \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 7-Chlor-1.3.8-trinitro-naphthalin mit Hexadecylamin und Alkohol im Rohr auf 100° (TEUNISSEN, *R.* 46, 211). — Dunkelgelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 119° zu einer roten Flüssigkeit. Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol und Toluol, leicht in Eisessig und heißem Alkohol, schwer in Äther, Petroläther und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Wasser.

1.6.8-Trinitro-2-allylamino-naphthalin $C_{13}H_{10}O_6N_4 = (O_2N)_3C_{10}H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Analog 1.6.8-Trinitro-2-methylamino-naphthalin (VAN DER KAM, *R.* 45, 723). — Tiefbraune Nadeln (aus Eisessig). F: 158°. Leicht löslich in Acetanhydrid, Eisessig, Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform, löslich in Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Petroläther und Äther.

1.6.8-Trinitro-2-α-camphylamino-naphthalin, α-Camphyl-[1.6.8-trinitro-naphthyl-(2)]-amin $C_{20}H_{22}O_6N_4 = (O_2N)_3C_{10}H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH\begin{matrix}\diagup CH_2 \text{——} CH \\ \diagdown C(CH_3)_2\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Analog 1.6.8-Trinitro-2-methylamino-naphthalin (VAN DER KAM, *R.* 45, 723). — Gelbe Tafeln (aus Eisessig). F: 210°. Leicht löslich in Acetanhydrid, Eisessig, Aceton, Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Petroläther.

1.6.8-Trinitro-2-bornylamino-naphthalin, Bornyl-[1.6.8-trinitro-naphthyl-(2)]-amin $C_{20}H_{22}O_6N_4 = (O_2N)_3C_{10}H_4\cdot NH\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Analog 1.6.8-Trinitro-2-methylamino-naphthalin (VAN DER KAM, *R.* 45, 723). — Gelbe Tafeln (aus Eisessig). F: 288° (Zers.). Leicht löslich in Acetanhydrid, Eisessig, Aceton, Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Petroläther.

1.6.8-Trinitro-2-anilino-naphthalin, [1.6.8-Trinitro-naphthyl-(2)]-anilin $C_{16}H_{10}O_6N_4 = (O_2N)_3C_{10}H_4\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 7-Chlor-1.3.8-trinitro-anilin mit Anilin und Alkohol im Rohr auf 100° (VAN DER KAM, *R.* 45, 723). — Orangefarbene Tafeln (aus Eisessig). F: 247°. Leicht löslich in Eisessig und Aceton, löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Petroläther, Äther und Schwefelkohlenstoff.

1.6.8-Trinitro-2-[2-chlor-anilino]-naphthalin $C_{16}H_9O_6N_4Cl = (O_2N)_3C_{10}H_4\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Erhitzen von 7-Chlor-1.3.8-trinitro-naphthalin mit 2-Chlor-anilin und Alkohol im Rohr auf 150° (VAN DER KAM, *R.* 45, 723). — Violette Krystalle (aus Acetanhydrid). F: 216°. Leicht löslich in Acetanhydrid, Eisessig, Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform, löslich in Petroläther, Äther und Schwefelkohlenstoff.

1.6.8-Trinitro-2-[3-chlor-anilino]-naphthalin $C_{16}H_9O_6N_4Cl = (O_2N)_3C_{10}H_4\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (VAN DER KAM, *R.* 45, 723). — Orangefarbene Krystalle (aus Acetanhydrid). F: 239°. Leicht löslich in Acetanhydrid, Eisessig, Alkohol und Aceton, löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Petroläther und Äther.

1.6.8-Trinitro-2-[4-chlor-anilino]-naphthalin $C_{16}H_9O_6N_4Cl = (O_2N)_3C_{10}H_4\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (VAN DER KAM, *R.* 45, 723). — Hellorangefarbene Krystalle (aus Acetanhydrid). F: 230°. Leicht löslich in Acetanhydrid, Eisessig, Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform, löslich in Äther und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Petroläther.

1.6.8-Trinitro-2-[2-brom-anilino]-naphthalin $C_{16}H_9O_6N_4Br = (O_2N)_3C_{10}H_4\cdot NH\cdot C_6H_4Br$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (VAN DER KAM, *R.* 45, 723). — Violette Nadeln (aus Eisessig). F: 216° (Zers.). Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform, löslich in Petroläther, Äther und Schwefelkohlenstoff.

1.6.8-Trinitro-2-[3-brom-anilino]-naphthalin $C_{16}H_9O_6N_4Br = (O_2N)_3C_{10}H_4\cdot NH\cdot C_6H_4Br$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (VAN DER KAM, *R.* 45, 723). — Hellbraune Tafeln (aus Acetanhydrid). F: 235° (Zers.). Leicht löslich in Acetanhydrid, Eisessig und Aceton, löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Petroläther und Äther.

1.6.8-Trinitro-2-[4-brom-anilino]-naphthalin $C_{16}H_9O_6N_4Br = (O_2N)_3C_{10}H_4\cdot NH\cdot C_6H_4Br$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (VAN DER KAM, *R.* 45, 723). — Rotbraune Nadeln (aus Acetanhydrid). F: 245° (Zers.). Leicht löslich in Acetanhydrid, Eisessig, Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform, löslich in Äther und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Petroläther.

1.6.8-Trinitro-2-[3-jod-anilino]-naphthalin $C_{16}H_9O_6N_4I = (O_2N)_3C_{10}H_4\cdot NH\cdot C_6H_4I$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (VAN DER KAM, *R.* 45, 723). — Dunkelbraune Krystalle (aus Acetanhydrid). F: 249° (Zers.). Leicht löslich in Acetanhydrid, Eisessig, Aceton und Chloroform, löslich in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Petroläther und Äther.

1.6.8-Trinitro-2-[4-jod-anilino]-naphthalin $C_{16}H_9O_6N_4I = (O_2N)_3C_{10}H_4\cdot NH\cdot C_6H_4I$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (VAN DER KAM, *R.* 45, 723). — Hellbraune Nadeln (aus Acetanhydrid). F: 257° (Zers.). Leicht löslich in Acetanhydrid, Eisessig, Aceton und Chloroform, löslich in Alkohol, Benzol, Äther und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Petroläther.

1.6.8-Trinitro-2-[3-nitro-anilino]-naphthalin $C_{16}H_9O_8N_5 = (O_2N)_3C_{10}H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (VAN DER KAM, *R.* 45, 723). — Gelbbraune Nadeln (aus Acetanhydrid). F: 251°. Leicht löslich in Acetanhydrid, Eisessig und Aceton, löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Äther und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Petroläther.

1.6.8-Trinitro-2-[4-nitro-anilino]-naphthalin $C_{16}H_9O_8N_5 = (O_2N)_3C_{10}H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (VAN DER KAM, *R.* 45, 723). — Orangefarbene

Krystalle (aus Acetanhydrid). F: 250°. Leicht löslich in Acetanhydrid, Eisessig, Alkohol, Aceton und Chloroform, löslich in Benzol, Äther und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Petroläther.

1.6.8-Trinitro-2-methylanilino-naphthalin $C_{17}H_{12}O_6N_4 = (O_2N)_3C_{10}H_4 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Analog 1.6.8-Trinitro-2-dimethylamino-naphthalin (S. 736) (VAN DER KAM, *R.* 45, 723). — Dunkelorangefarbene Krystalle (aus Eisessig). F: 201°. Leicht löslich in Acetanhydrid, Eisessig, Aceton, Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Petroläther.

1.6.8-Trinitro-2-äthylanilino-naphthalin $C_{18}H_{14}O_6N_4 = (O_2N)_3C_{10}H_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (VAN DER KAM, *R.* 45, 723). — Ockerfarbene Tafeln (aus Alkohol). F: 181°. Leicht löslich in Acetanhydrid, Eisessig, Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform, löslich in Äther und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Petroläther.

1.6.8-Trinitro-2-o-toluidino-naphthalin $C_{17}H_{12}O_6N_4 = (O_2N)_3C_{10}H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (VAN DER KAM, *R.* 45, 723). — Orangefarbene Nadeln oder Tafeln (aus Eisessig). F: 199°. Leicht löslich in Acetanhydrid, Eisessig, Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform, löslich in Petroläther, Äther und Schwefelkohlenstoff.

1.6.8-Trinitro-2-m-toluidino-naphthalin $C_{17}H_{12}O_6N_4 = (O_2N)_3C_{10}H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (VAN DER KAM, *R.* 45, 723). — Orangefarbene Krystalle (aus Eisessig). F: 234°. Leicht löslich in Acetanhydrid, Eisessig, Aceton, Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Petroläther.

1.6.8-Trinitro-2-p-toluidino-naphthalin $C_{17}H_{12}O_6N_4 = (O_2N)_3C_{10}H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (VAN DER KAM, *R.* 45, 723). — Orangerote Tafeln (aus Eisessig). F: 233°. Leicht löslich in Acetanhydrid, Eisessig, Aceton und Benzol, löslich in Alkohol, Chloroform, Äther und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Petroläther.

1.6.8-Trinitro-2-benzylamino-naphthalin, N-Benzyl-1.6.8-trinitro-naphthylamin-(2) $C_{17}H_{12}O_6N_4 = (O_2N)_3C_{10}H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1.6.8-Trinitro-2-methoxy-naphthalin mit Benzylamin in Alkohol im Rohr auf 100° (VAN DER KAM, *R.* 45, 723). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 238°. Leicht löslich in Acetanhydrid, Eisessig, Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform, löslich in Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Petroläther und Äther.

1.6.8-Trinitro-2-α-phenäthylamino-naphthalin, N-α-Phenäthyl-1.6.8-trinitro-naphthylamin-(2) $C_{18}H_{14}O_6N_4 = (O_2N)_3C_{10}H_4 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (VAN DER KAM, *R.* 45, 723). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 219°. Leicht löslich in Acetanhydrid, Eisessig, Aceton, Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol, Petroläther, Äther und Schwefelkohlenstoff.

1.6.8-Trinitro-2-β-phenäthylamino-naphthalin, N-β-Phenäthyl-1.6.8-trinitro-naphthylamin-(2) $C_{18}H_{14}O_6N_4 = (O_2N)_3C_{10}H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (VAN DER KAM, *R.* 45, 723). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 219°. Leicht löslich in Acetanhydrid, Eisessig, Aceton, Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Petroläther und Äther.

N-Tetralyl-(2)-1.6.8-trinitro-naphthylamin-(2) $C_{20}H_{16}O_6N_4$, Formel I. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (VAN DER KAM, *R.* 45, 723). — Orangefarbene Krystalle (aus Acetanhydrid). F: 258°. Leicht löslich in Acetanhydrid, löslich in Eisessig, Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Petroläther und Äther.

I. II. III.

1′.6′.8′-Trinitro-1.2′-dinaphthylamin $C_{20}H_{12}O_6N_4$, Formel II. *B.* Beim Erhitzen von 7-Chlor-1.3.8-trinitro-naphthalin mit α-Naphthylamin und Alkohol im Rohr auf 100° (VAN DER KAM, *R.* 45, 723). — Rubinrote Krystalle (aus Acetanhydrid). F: 245°. Leicht löslich in Acetanhydrid, löslich in Eisessig, Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Petroläther, Äther und Schwefelkohlenstoff.

1.6.8-Trinitro-2.2′-dinaphthylamin $C_{20}H_{12}O_6N_4$, Formel III. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (VAN DER KAM, *R.* 45, 723). — Dunkelrote Krystalle (aus Acetanhydrid). F: 243° (Zers.). Leicht löslich in Acetanhydrid, löslich in Eisessig, Aceton, Benzol, Chloroform, Äther und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Alkohol und Petroläther.

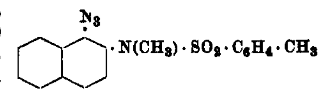
1.6.8-Trinitro-2-acetamino-naphthalin $C_{12}H_8O_7N_4 = (O_2N)_3C_{10}H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch kurzes Kochen von 1.6.8-Trinitro-2-amino-naphthalin mit Acetanhydrid und Zufügen von etwas konz. Schwefelsäure (V. D. KAM, *R.* 45, 729). — Gelbliche Krystalle (aus Eisessig). F: 239—240°.

Leicht löslich in Eisessig und Aceton, löslich in Alkohol, Äthylacetat und Petroläther. Unlöslich in verd. Salzsäure; löslich in kalten Alkalilaugen mit tiefroter Farbe. — Gibt in Wasser mit Kupfersulfat einen grünen, mit Quecksilber(II)-chlorid einen gelben Niederschlag.

1.6.8-Trinitro-2-[propyl-acetyl-amino]-naphthalin $C_{15}H_{14}O_7N_4 = (O_2N)_3C_{10}H_4\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 1.6.8-Trinitro-2-propylamino-naphthalin analog der vorangehenden Verbindung (VAN DER KAM, *R.* **45**, 729). — Hellgelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 179—180°. Leicht löslich in Eisessig und Aceton, schwer in Benzol, Chloroform, Äther und Alkohol, unlöslich in Petroläther und Schwefelkohlenstoff.

N-[3-Nitro-benzolsulfonyl]-1.6.8-trinitro-naphthylamin-(2) $C_{16}H_9O_{10}N_5S = (O_2N)_3C_{10}H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Nitrierung von N-[3-Nitro-benzolsulfonyl]-8-nitro-naphthylamin-(2) oder von N-[3-Nitro-benzolsulfonyl]-1.6-dinitro-naphthylamin-(2) mit HNO_3 (D: 1,5) (BELL, *Soc.* **1929**, 2786, 2787). — Nadeln (aus Eisessig). F: 227°. — $C_{16}H_9O_{10}N_5S + 2\,C_5H_5N$. Goldgelbe Prismen (aus Pyridin). F: 212°.

1-Azido-2-p-toluolsulfonylmethylamino-naphthalin, N-p-Toluolsulfonyl-N-methyl-1-azido-naphthylamin-(2) $C_{18}H_{16}O_2N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Natriumazid auf eine verd. Lösung von diazotiertem 1-Amino-2-p-toluolsulfonylmethylamino-naphthalin (MORGAN, GILMOUR, *J. Soc. chem. Ind.* **41**, 4 T; *C.* **1922** I, 1106). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 154° (Zers.).



[GRIMM]

2. Amine $C_{11}H_{11}N$.

1. ***2-Amino-1-methyl-naphthalin, 1-Methyl-naphthylamin-(2)*** $C_{11}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel (H 1316; E I 545). Zur Bildung durch Erhitzen von 1-Methyl-naphthol-(2) mit Ammoniumsulfit und Ammoniak (E I 545) vgl. SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* **119**, 746; MAYER, SCHNECKO, *B.* **56**, 1410 Anm. — Prismen (aus Petroläther). F: 50—51° (SH., C., *Soc.* **119**, 747). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: SH., C., *Soc.* **119**, 742. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Isoamylalkohol 6-Amino-5-methyl-tetralin (M., SCH., *B.* **56**, 1410).

2. ***4-Amino-1-methyl-naphthalin, 4-Methyl-naphthylamin-(1)*** $C_{11}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel (E I 545). *B.* Durch Kochen der folgenden Verbindung mit alkoh. Natronlauge (MAYER, SIEGLITZ, *B.* **55**, 1840). — Nadeln. F: 51°.

[4-Methyl-naphthyl-(1)]-carbamidsäure-äthylester $C_{14}H_{15}O_2N = CH_3\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Behandeln von 4-Methyl-naphthoesäure-(1)-hydrazid mit Natriumnitrit-Lösung und Stickstoffdioxyd in verd. Salzsäure bei 0° und Kochen des Reaktionsprodukts mit Alkohol (MAYER, SIEGLITZ, *B.* **55**, 1840). — Rötliche Nadeln (aus Ligroin). F: 96°.

3. ***1-Aminomethyl-naphthalin, α-Naphthylmethyl-amin,*** α-Naphthomethylamin $C_{11}H_{11}N = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot NH_2$ (H 1316). *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von α-Naphthamid in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure an einer Bleikathode bei 48° und hoher Stromdichte (KINDLER, *Ar.* **265**, 402). Neben geringen Mengen Bis-α-naphthylmethyl-amin bei der Hydrierung von α-Naphthonitril in Gegenwart von Nickel in Tetralin oder Dekalin bei ca. 190° und 20 Atm. Druck (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* **56**, 1990, 1996). Man löst N-α-Naphthylmethyl-phthalimid (Syst. Nr. 3210) in wäßrig-alkoholischer Natronlauge, säuert mit Salzsäure an, verdampft den Alkohol und erhitzt bis zur vollständigen Lösung (I. G. Farbenind., D. R. P. 442774; *C.* **1927** II, 505; *Frdl.* **15**, 1700). — Gelbliches, an der Luft rauchendes Öl. Kp: 294—295° (K.); Kp_{12}: 162—164° (RUPE, BECHERER, *Helv.* **6**, 884), 155° (v. BR., BL., Z.). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine tiefblaue Färbung (R., BE.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (R., BE.). — Liefert bei der Reduktion mit 8 Atomen Natrium und Isoamylalkohol 5-Aminomethyl-tetralin (v. BRAUN, *B.* **55**, 1705). — Hydrochlorid $C_{11}H_{11}N + HCl$ (H 1317). F: 262—264° (v. BR., BL., Z.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Wasser (v. BR., BL., Z.). Löslich in absol. Alkohol (R., BE.). — Pikrat. Nadeln (aus Alkohol). F: 223° (v. BR., BL., Z.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol (v. BR., BL., Z.).

Methyl-α-naphthylmethyl-amin $C_{12}H_{13}N = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Neben Methyl-bis-α-naphthylmethyl-amin (S. 741) bei längerem Erhitzen von α-Naphthylmethylchlorid mit 4 Mol Methylamin in Benzol im Rohr auf 100° (v. BRAUN, MOLDAENKE, *B.* **56**, 2170). — Kp_{15}: 156° bis 158°. — Hydrochlorid. F: 170°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. — Pikrat. F: 206°.

Dimethyl-α-naphthylmethyl-amin $C_{13}H_{15}N = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch längeres Erwärmen von α-Naphthylmethylchlorid mit 2 Mol Dimethylamin in Benzol im Rohr auf 100° (v. BRAUN, MOLDAENKE, *B.* **56**, 2169). — Öl. Kp_{16}: 148—152°. — Liefert bei der Umsetzung

mit Bromcyan Dimethyl-bis-α-naphthylmethyl-ammoniumbromid (s. u.) neben geringeren Mengen α-Naphthylmethylbromid und Dimethyl-cyanamid. — Hydrochlorid. F: 245°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Pikrat. F: 145°. Schwer löslich in Alkohol.

Trimethyl-α-naphthylmethyl-ammoniumhydroxyd $C_{14}H_{19}ON = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Bromid $C_{14}H_{18}N \cdot Br$. *B.* Beim Aufbewahren von α-Naphthylmethylbromid mit alkoh. Trimethylamin-Lösung bei Raumtemperatur (v. BRAUN, MOLDAENKE, *B.* 56, 2171). F: 213—214° (v. BR., M.). — Jodid $C_{14}H_{18}N \cdot I$. Blättchen (aus Alkohol). F: 213° (v. BR., BLESSING, ZOBEL, *B.* 56, 1996).

Diäthyl-α-naphthylmethyl-amin $C_{15}H_{19}N = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthylaminomethyl-butyl-äther (E II 4, 598) und α-Naphthylmagnesiumbromid in Äther (ROBINSON, ROBINSON, *Soc.* 123, 543). — Kp: 293°; Kp_9: 160°. — Pikrat. Goldbraune Nadeln (aus Alkohol), gelbe Nadeln (aus Aceton). F: 136—137°.

Methyl-benzyl-α-naphthylmethyl-amin $C_{19}H_{19}N = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von α-Naphthylmethylchlorid mit überschüssigem Methylbenzylamin in Benzol im Rohr auf 100° (v. BRAUN, MOLDAENKE, *B.* 56, 2171). — Gelbliches Öl. Kp_{15}: 220—222°. — Liefert beim Behandeln mit Bromcyan Methyl-dibenzyl-α-naphthylmethyl-ammoniumbromid (s. u.), geringere Mengen Methyl-α-naphthylmethyl-cyanamid und Benzylbromid. — Hydrochlorid. F: 218°. Schwer löslich in Alkohol. — Pikrat. F: 219°.

Methyl-dibenzyl-α-naphthylmethyl-ammoniumhydroxyd $C_{26}H_{27}ON = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)(CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot OH$. — Bromid $C_{26}H_{26}N \cdot Br$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. F: 179—180° (v. BRAUN, MOLDAENKE, *B.* 56, 2171). Sehr schwer löslich in Alkohol und Wasser.

Bis-α-naphthylmethyl-amin, α.α'-Di-α-naphthyl-dimethylamin $C_{22}H_{19}N = (C_{10}H_7 \cdot CH_2)_2NH$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt neben α-Naphthylmethylamin und anderen Produkten bei der Hydrierung von α-Naphthonitril in Gegenwart von Nickel in verd. Alkohol + Essigester, am besten bei 75° und 75 Atm. Druck (RUPE, BECHERER, *Helv.* 6, 884; R., D.R.P. 429042; *Frdl.* 15, 328; R., BRENTANO, *Helv.* 19 [1936], 587). — Nadeln (aus Benzin), F: 62° (R., BE.); Krystalle (aus Äther), F: 73—74° (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* 56, 1996)[1]. Schwer löslich in Äther (v. BR., BL., Z.). — Salze. Chlorat, Perchlorat, Jodid, Jodat, Bromid und Bromat sind wenig löslich, Sulfat, Phosphat und Acetat lösen sich etwas leichter (R., BE., *Helv.* 6, 885). — Hydrochlorid $C_{22}H_{19}N + HCl$. Nadeln (aus Wasser). F: 239° (v. BR., BL., Z.), 230° (v. BR., *B.* 70 [1937], 983). 100 cm³ Wasser lösen bei 21° 0,0972 g (R., BE., *Helv.* 6, 675). — Nitrat $C_{22}H_{19}N + HNO_3$. 100 cm³ Wasser lösen bei 24° ca. 0,00004 g, bei 100° ca. 0,0795 g, 100 cm³ Alkohol bei 21° ca. 0,0446 g (R., BE., *Helv.* 6, 676). Kann wegen seiner Schwerlöslichkeit zum Nachweis und zur Bestimmung von Salpetersäure dienen (R., BE.). — Pikrat. F: 202° (v. BR., BL., Z.), 206° (v. BR., *B.* 70 [1937], 983).

Methyl-bis-α-naphthylmethyl-amin $C_{23}H_{21}N = (C_{10}H_7 \cdot CH_2)_2N \cdot CH_3$. *B.* s. bei Methyl-α-naphthylmethyl-amin (S. 740). — Stäbchen (aus Alkohol). F: 87—88° (v. BRAUN, MOLDAENKE, *B.* 56, 2170). Kp_{15}: 278—280°. — Hydrochlorid. F: 220°. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat. F: 166°.

Dimethyl-bis-α-naphthylmethyl-ammoniumhydroxyd $C_{24}H_{25}ON = (C_{10}H_7 \cdot CH_2)_2N(CH_3)_2 \cdot OH$. — Bromid $C_{24}H_{24}N \cdot Br$. *B.* Als Hauptprodukt bei der Einw. von Bromcyan auf Dimethyl-α-naphthylmethyl-amin (v. BRAUN, MOLDAENKE, *B.* 56, 2169). Niederschlag (aus Alkohol + Äther). F: 226° — Jodid $C_{24}H_{24}N \cdot I$. Krystalle. F: 209—210° (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* 56, 1997). Schwer löslich in Alkohol.

1-Acetaminomethyl-naphthalin, Acetyl-α-naphthylmethyl-amin $C_{13}H_{13}ON = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln (aus Ligroin). F: 134° (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* 56, 1996).

1-Benzaminomethyl-naphthalin, Benzoyl-α-naphthylmethyl-amin $C_{18}H_{15}ON = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Blättchen (aus Alkohol). F: 154° (v. BRAUN, MOLDAENKE, *B.* 56, 2168). — Liefert beim Verschmelzen mit 1 Mol Phosphorpentachlorid und Destillieren des Reaktionsgemisches im Vakuum α-Naphthylmethylchlorid und Benzonitril.

Benzoyl-bis-α-naphthylmethyl-amin $C_{29}H_{23}ON = (C_{10}H_7 \cdot CH_2)_2N \cdot CO \cdot C_6H_5$. Prismen (aus Alkohol). F: 134° (v. BRAUN, MOLDAENKE, *B.* 56, 2168). — Liefert beim Verschmelzen mit 1 Mol Phosphorpentachlorid und Destillieren des Reaktionsgemisches im Vakuum α-Naphthylmethylchlorid und Benzonitril.

N-Phenyl-N'-α-naphthylmethyl-harnstoff $C_{18}H_{16}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. F: 216° (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* 56, 1996). Schwer löslich in Alkohol.

[1]) Ein von v. BRAUN (*B.* 70 [1937], 983) durch Destillation gereinigtes Präparat ($Kp_{0,3}$: 230—235°) schmolz bei 55°.

Methyl-α-naphthylmethyl-cyanamid $C_{13}H_{12}N_2 = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CN$. *B.* In geringer Menge neben Methyl-dibenzyl-α-naphthylmethyl-ammoniumbromid (S. 741) und Benzylbromid bei der Umsetzung von Methyl-benzyl-α-naphthylmethyl-amin mit Bromcyan (v. BRAUN, MOLDAENKE, *B.* **56**, 2171). — Siedet im Vakuum oberhalb 200°. Löslich in Alkohol.

Benzolsulfonyl-α-naphthylmethyl-amin $C_{17}H_{15}O_2NS = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. F: 148° (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* **56**, 1996). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Bis-α-naphthylmethyl-nitrosamin $C_{22}H_{18}ON_2 = (C_{10}H_7\cdot CH_2)_2N\cdot NO$. Blättchen (aus Ligroin). F: 147° (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* **56**, 1997), 132° (v. BR., *B.* **70** [1937], 983).

5-Brom-1-aminomethyl-naphthalin, [5-Brom-naphthyl-(1)-methyl]-amin $C_{11}H_{10}NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 5-Brom-naphthaldehyd-(1) und geringen Mengen Bis-[5-brom-naphthyl-(1)-methyl]-amin bei der Hydrierung von 5-Brom-naphthonitril-(1) in Gegenwart von Nickel in Essigester + Alkohol + Wasser (RUPE, METZGER, *Helv.* 8, 844). — Nadeln (aus Alkohol + wenig Essigester). Zersetzt sich bei 141°. Ziemlich schwer löslich in Äther und Benzin. — Hydrochlorid $C_{11}H_{10}NBr + HCl$. Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). — Nitrat $C_{11}H_{10}NBr + HNO_3$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser. — Saures Oxalat $C_{11}H_{10}NBr + C_2H_2O_4$. Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser.

$CH_2\cdot NH_2$

Br

Bis-[5-brom-naphthyl-(1)-methyl]-amin $C_{22}H_{17}NBr_2 = (C_{10}H_6Br\cdot CH_2)_2NH$. *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. — Blättchen (aus Essigester). F: 142° (RUPE, METZGER, *Helv.* 8, 845). — Hydrochlorid $C_{22}H_{17}NBr_2 + HCl$. Nadeln. — Nitrat $C_{22}H_{17}NBr_2 + HNO_3$. Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser. — Oxalat. Sehr schwer löslich in Wasser.

4. *1-Amino-2-methyl-naphthalin, 2-Methyl-naphthylamin-(1)* $C_{11}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel (E I 546). *B.* Beim Kochen von [2-Methyl-naphthyl-(1)]-carbamidsäure-äthylester mit alkoh. Natronlauge (MAYER, SIEGLITZ, *B.* **55**, 1852). Durch Reduktion von 1-Nitro-2-methyl-naphthalin (vgl. E I 546) mit Zinn und alkoh. Salzsäure (FRIES, LOHMANN, *B.* **54**, 2916). — Eine Lösung des Sulfats in siedendem Eisessig liefert bei portionsweiser Zugabe geringer Mengen Perhydrol 4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-dinaphthyl-(1.1') und 2-Methyl-naphthochinon-(1.4), beim Versetzen mit überschüssigem Perhydrol nur 2-Methyl-naphthochinon-(1.4) (F., L., *B.* **54**, 2918, 2922). 4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-dinaphthyl-(1.1') entsteht auch beim Behandeln einer Lösung des Sulfats in heißem Eisessig mit wäßr. Eisenchlorid-Lösung oder mit roher, salpetrige Säure enthaltender Schwefelsäure (F., L., *B.* **54**, 2924). Beim Sättigen einer Aufschlämmung des Hydrochlorids in Eisessig + rauchender Salzsäure mit Chlor entsteht 2.3.4.4-Tetrachlor-2-methyl-tetralon-(1) (F., L., *B.* **54**, 2917). Bei allmählichem Eintragen des Nitrats in konz. Schwefelsäure bei —12° bis —15° erhält man geringe Mengen 5-Nitro-2-methyl-naphthyl-amin-(1) und x-Nitro-2-methyl-naphthylamin-(1) vom Schmelzpunkt 202—204° (VESELÝ, KAPP, *R.* **44**, 371). — Anwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen auf der Faser: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 383903; *Frdl.* **14**, 1032.

NH_2

CH_3

1-Acetamino-2-methyl-naphthalin $C_{13}H_{13}ON = CH_3\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (E I 546). Liefert mit Brom in Eisessig 4-Brom-1-acetamino-2-methyl-naphthalin (SHOESMITH, RUBLI, *Soc.* **1927**, 3103). Gibt beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,525) in Eisessig anfangs unterhalb 25°, dann bei 45°, 4-Nitro-1-acetamino-2-methyl-naphthalin (VESELÝ, KAPP, *R.* **44**, 368; *C.* **1924** II, 2751).

2-Methyl-naphthyl-(1)-carbamidsäure-äthylester $C_{14}H_{15}O_2N = CH_3\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von 2-Methyl-naphthoesäure-(1)-hydrazid (E II **9**, 457) mit Natrium-nitrit in Essigsäure bei 0° und Kochen des Reaktionsprodukts mit Alkohol (MAYER, SIEGLITZ, *B.* **55**, 1852). — Krystalle (aus Eisessig). F: 135°.

4-Brom-1-amino-2-methyl-naphthalin, 4-Brom-2-methyl-naphthylamin-(1) $C_{11}H_{10}NBr$, Formel I. *B.* In geringer Menge bei längerem Kochen der Acetylverbindung (s. u.) mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (SHOESMITH, RUBLI, *Soc.* **1927**, 3103). — Nadeln (aus Petroläther). F: 82°. — Färbt sich an der Luft schnell rosa.

4-Brom-1-acetamino-2-methyl-naphthalin $C_{13}H_{12}ONBr = CH_3\cdot C_{10}H_5Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Acetamino-2-methyl-naphthalin und Brom in Eisessig (SHOESMITH, RUBLI, *Soc.* **1927**, 3103). — Nadeln (aus Alkohol). F: 223°.

5-Brom-1-amino-2-methyl-naphthalin, 5-Brom-2-methyl-naphthylamin-(1) $C_{11}H_{10}NBr$, Formel II. *B.* Durch Kochen von 5-Brom-1-nitro-2-methyl-naphthalin mit Zinn(II)-chlorid und wäßrig-alkoholischer Salzsäure und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Natronlauge (VESELÝ, KAPP, *R.* **44**, 374; *C.* **1924** II, 2751). — Rosa Blättchen (aus Petroläther). F: 53,5°.

5-Brom-1-acetamino-2-methyl-naphthalin $C_{13}H_{12}ONBr = CH_3\cdot C_{10}H_5Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. F: 184—185° (VESELÝ, KAPP, *R.* **44**, 374; *C.* **1924** II, 2751).

8-Brom-1-amino-2-methyl-naphthalin, 8-Brom-2-methyl-naphthylamin-(1) $C_{11}H_{10}NBr$, Formel III. *B.* Durch Reduktion von 8-Brom-1-nitro-2-methyl-naphthalin mit Zinkstaub und Eisessig bei Raumtemperatur (Veselý, Rein, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* 1, 366; *C.* **1929** II, 1669). — Schwach violette Krystalle (aus Benzin). F: 84—85°.

4-Nitro-1-amino-2-methyl-naphthalin, 4-Nitro-2-methyl-naphthylamin-(1) $C_{11}H_{10}O_2N_2$, Formel IV. *B.* Durch Verseifen der Acetylverbindung (s. u.) mit alkoh. Salzsäure und Zersetzen des erhaltenen Hydrochlorids mit Ammoniak (Veselý, Kapp, *R.* 44, 368; *C.* **1924** II, 2751). — Orangefarbene Nadeln (aus Benzol). F: 184—185°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol.

I. II. III. IV. V.

4-Nitro-1-acetamino-2-methyl-naphthalin $C_{13}H_{12}O_3N_2 = CH_3\cdot C_{10}H_5(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrieren von 1-Acetamino-2-methyl-naphthalin mit Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig anfangs unterhalb 25°, dann bei 45° (Veselý, Kapp, *R.* 44, 368; *C.* **1924** II, 2751). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 240—241°.

5-Nitro-1-amino-2-methyl-naphthalin, 5-Nitro-2-methyl-naphthylamin-(1) $C_{11}H_{10}O_2N_2$, Formel V. *B.* In geringer Menge neben weniger x-Nitro-2-methyl-naphthylamin-(1) bei allmählichem Eintragen von 2-Methyl-naphthylamin-(1)-nitrat in konz. Schwefelsäure bei —12° bis —15° (Veselý, Kapp, *R.* 44, 371; *C.* **1924** II, 2751). — Granatrote Krystalle. F: 136—138°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol. — Wird durch Zinn(II)-chlorid und wäßrig-alkoholische Salzsäure zu 1.5-Diamino-2-methyl-naphthalin reduziert.

5-Nitro-1-acetamino-2-methyl-naphthalin $C_{13}H_{12}O_3N_2 = CH_3\cdot C_{10}H_5(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Nadeln. F: 221—223° (Veselý, Kapp, *R.* 44, 372; *C.* **1924** II, 2751). Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

x-Nitro-1-amino-2-methyl-naphthalin, x-Nitro-2-methyl-naphthylamin-(1) $C_{11}H_{10}O_2N_2 = CH_3\cdot C_{10}H_5(NO_2)\cdot NH_2$. *B.* s. o. bei 5-Nitro-2-methyl-naphthylamin-(1). — Ziegelrote Nadeln (aus Benzol). F: 202—204° (Veselý, Kapp, *R.* 44, 371; *C.* **1924** II, 2751). Sehr leicht löslich in Alkohol.

x-Nitro-1-acetamino-2-methyl-naphthalin $C_{13}H_{12}O_3N_2 = CH_3\cdot C_{10}H_5(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. F: 224° (Veselý, Kapp, *R.* 44, 372; *C.* **1924** II, 2751). Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol.

5. ***4-Amino-2-methyl-naphthalin, 3-Methyl-naphthylamin-(1)*** $C_{11}H_{11}N$, Formel VI auf S. 744. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-2-methyl-naphthalin mit warmer alkoholischer Ammoniumhydrosulfid-Lösung oder mit Eisen und 50%iger Essigsäure, zuletzt in der Wärme (Veselý, Kapp, *R.* 44, 364, 369; *C.* **1924** II, 2750). — Krystalle (aus Petroläther). F: 51—52°. Mit Wasserdampf flüchtig. — Hydrochlorid. Nadeln. Löslich in Wasser. — Sulfat. Blättchen.

4-Acetamino-2-methyl-naphthalin $C_{13}H_{13}ON = CH_3\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Nadeln (aus wäßr. Aceton), Krystalle (aus Benzol). F: 175—176° (Veselý, Kapp, *R.* 44, 366, 369; *C.* **1924** II, 2750). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Benzol, sehr leicht in Alkohol.

4-Benzamino-2-methyl-naphthalin $C_{18}H_{15}ON = CH_3\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Amino-2-methyl-naphthalin und Benzoylchlorid in Natronlauge (Veselý, Kapp, *R.* 44, 366; *C.* **1924** II, 2750). — Krystalle (aus Alkohol). F: 188—189°. Leicht löslich in Alkohol.

1-Nitro-5-amino-2-methyl-naphthalin, 5-Nitro-6-methyl-naphthylamin-(1) $C_{11}H_{10}O_2N_2$, Formel VII auf S. 744. *B.* Durch partielle Reduktion von 1.5-Dinitro-2-methyl-naphthalin mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol (Veselý, Rein, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* 1, 367; *C.* **1929** II, 1669), mit siedender alkoholischer Ammoniumhydrosulfid-Lösung oder mit Zinn(II)-chlorid und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (Veselý, Kapp, *R.* 44, 373; *C.* **1924** II, 2751). — Rote Blättchen (aus Alkohol oder Benzol). F: 134—135° (V., K.). Leicht löslich in Alkohol und Benzol (V., K.).

1-Nitro-5-acetamino-2-methyl-naphthalin $C_{13}H_{12}O_3N_2 = CH_3\cdot C_{10}H_5(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 192° (Veselý, Kapp, *R.* 44, 373; *C.* **1924** II, 2751). Sehr leicht löslich in Alkohol.

6. ***6-Amino-2-methyl-naphthalin, 6-Methyl-naphthylamin-(2)*** $C_{11}H_{11}N$, Formel VIII auf S. 744. *B.* Durch Reduktion von 6-Nitro-2-methyl-naphthalin mit warmer alkoholischer Ammoniumhydrosulfid-Lösung (Veselý, Kapp, *R.* 44, 364; *C.* **1924** II, 2750). Durch Erhitzen von 6-Oxy-2-methyl-naphthalin mit wäßr. Ammoniak und Ammoniumsulfit

im Rohr auf 150° (DZIEWONSKI, SCHOENOWNA, WALDMANN, *B.* 58, 1216). — Blättchen (aus Benzin). F: 129—130° Dz., SCH., WA.), 128° (V., K.). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln und in Mineralsäuren (Dz., SCH., WA.). Färbt sich an der Luft rosa (Dz., SCH., WA.).

6-Acetamino-2-methyl-naphthalin $C_{13}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Blättchen (aus Ligroin oder verd. Alkohol), Krystalle (aus Benzol). F: 155—156° (DZIEWONSKI, SCHOENOWNA, WALDMANN, *B.* 58, 1217), 153° (VESELÝ, KAPP, *R.* 44, 365; *C.* 1924 II, 2750). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (Dz., SCH., WA.). — Die siedende, mit Magnesiumsulfat versetzte wäßrige Lösung liefert bei allmählicher Einw. von Permanganat 6-Acetamino-naphthoesäure-(2) vom Schmelzpunkt 271—272° (Dz., SCH., WA.; vgl. dagegen HARRISON, ROYLE, *Soc.* 1926, 87 Anm.).

[Strukturformeln VI–X: VI: CH_3, NH_2; VII: NO_2, CH_3, NH_2; VIII: H_2N, CH_3; IX: H_2N, CH_3; X: H_2N, NO_2, CH_3]

VI. VII. VIII. IX. X.

6-Benzamino-2-methyl-naphthalin $C_{18}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 182—183° (VESELÝ, KAPP, *R.* 44, 365; *C.* 1924 II, 2750).

7. ***8-Amino-2-methyl-naphthalin, 7-Methyl-naphthylamin-(1)*** $C_{11}H_{11}N$, Formel IX. *B.* Durch Reduktion von 8-Nitro-2-methyl-naphthalin mit warmer alkoholischer Ammoniumhydrosulfid-Lösung (VESELÝ, KAPP, *R.* 44, 364; *C.* 1924 II, 2750). — Gelbliches Öl, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Mit Wasserdampf flüchtig.

8-Acetamino-2-methyl-naphthalin $C_{13}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 175—176° (VESELÝ, KAPP, *R.* 44, 367; *C.* 1924 II, 2750).

8-Benzamino-2-methyl-naphthalin $C_{18}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 194—195° (VESELÝ, KAPP, *R.* 44, 366; *C.* 1924 II, 2750). — Wird erst beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure verseift.

1-Nitro-8-amino-2-methyl-naphthalin, 8-Nitro-7-methyl-naphthylamin-(1) $C_{11}H_{10}O_2N_2$, Formel X. *B.* Durch partielle Reduktion von 1.8-Dinitro-2-methyl-naphthalin mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol (VESELÝ, REIN, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* 1, 365; *C.* 1929 II, 1669). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 106—107°.

1-Nitro-8-acetamino-2-methyl-naphthalin $C_{13}H_{12}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_{10}H_5(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 191—193° (VESELÝ, REIN, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* 1, 365; *C.* 1929 II, 1669).

8. ***2-Aminomethyl-naphthalin, β-Naphthylmethyl-amin,*** β-Naphthomethylamin $C_{11}H_{11}N = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (H 1317). *B.* Als Hauptprodukt neben weniger Bis-β-naphthylmethyl-amin bei der Hydrierung von β-Naphthonitril bei Gegenwart von Nickel in Tetralin oder Dekalin bei ca. 190° und 20 Atm. Druck (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* 56, 1997). — Krystalle. F: 60°; Kp_{12}: 148—149° (v. BR., BL., Z.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Isoamylalkohol 6-Aminomethyl-tetralin (v. BRAUN, *B.* 55, 1707). — Hydrochlorid $C_{11}H_{11}N + HCl$. F: 269° (v. BR., BL., Z.). — Pikrat. F: 226° (v. BR., BL., Z.). Schwer löslich in Alkohol (v. BR., BL., Z.).

Methyl-β-naphthylmethyl-amin $C_{12}H_{13}N = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Neben Methyl-bis-β-naphthylmethyl-amin (S. 745) bei längerem Erhitzen von β-Naphthylmethylchlorid mit 4 Mol Methylamin in Benzol auf 100° (v. BRAUN, MOLDAENKE, *B.* 56, 2170). — Kp_{15}: 148—150°. — Hydrochlorid. F: 188°. — Pikrat. F: 105°.

Dimethyl-β-naphthylmethyl-amin $C_{13}H_{15}N = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von β-Naphthylmethylchlorid mit überschüssigem Dimethylamin in Benzol auf 100° (v. BRAUN, MOLDAENKE, *B.* 56, 2170). — Kp_{14}: 130—132°. — Liefert bei der Umsetzung mit Bromcyan Dimethyl-bis-β-naphthylmethyl-ammoniumbromid (S. 745) neben geringeren Mengen β-Naphthylmethylbromid und Dimethylcyanamid. — Hydrochlorid. F: 234°. Schwer löslich in Alkohol. — Pikrat. F: 152°.

Trimethyl-β-naphthylmethyl-ammoniumhydroxyd $C_{14}H_{19}ON = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Bromid $C_{14}H_{18}N \cdot Br$. *B.* Beim Aufbewahren von β-Naphthylmethylbromid mit alkoh. Trimethylamin-Lösung bei Raumtemperatur (v. BRAUN, MOLDAENKE, *B.* 56, 2171). F: 205—206°. — Jodid $C_{14}H_{18}N \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). F: 168° (v. BR., BLESSING, ZOBEL, *B.* 56, 1997).

Bis-β-naphthylmethyl-amin, α.α'-Di-β-naphthyl-dimethylamin $C_{22}H_{19}N = (C_{10}H_7 \cdot CH_2)_2NH$. *B.* Neben überwiegenden Mengen Naphthaldehyd-(2)-[β-naphthylmethylimid] (s. u.) und anderen Produkten bei der Hydrierung von β-Naphthonitril in Gegenwart von Nickel in verd. Alkohol + Essigester (RUPE, BECHERER, *Helv.* **6**, 890; R., D.R.P. 429042; *Frdl.* **15**, 328). Neben überwiegenden Mengen β-Naphthylmethyl-amin bei der Hydrierung von β-Naphthonitril in Gegenwart von Nickel in Tetralin oder Dekalin bei ca. 190° und 20 Atm. Druck (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* **56**, 1997). — Nadeln (aus Benzin). F: 95° (v. BR., BL., Z.), 80° (R., BE.). Schwer löslich in kaltem Äther und kaltem Alkohol (R., BE.; v. BR., BL., Z.). — Hydrochlorid $C_{22}H_{19}N + HCl$ (R., BE.). F: 285°; sehr schwer löslich in heißem Wasser (v. BR., BL., Z.). — Nitrat. 100 cm³ Wasser lösen bei 20° ca. 0,0260 g (R., BE., *Helv.* **6**, 676). — Pikrat. F: 126° (v. BR., BL., Z.).

Methyl-α-naphthylmethyl-β-naphthylmethyl-amin $C_{23}H_{21}N = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen von Methyl-α-naphthylmethyl-amin mit β-Naphthylmethylchlorid in Benzol im Rohr auf 100° (v. BRAUN, MOLDAENKE, *B.* **56**, 2171). — Würfel (aus Äther). F: 145°. Kp_{14}: 272—274°. Ziemlich schwer löslich in Äther. — Liefert bei kurzem Erwärmen mit Bromcyan auf dem Wasserbad α-Naphthylmethylbromid und geringe Mengen anderer Produkte. — Hydrochlorid. F: 225°. Kaum löslich in kaltem Alkohol. — Pikrat. F: 159°.

Methyl-bis-β-naphthylmethyl-amin $C_{23}H_{21}N = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* s. bei Methyl-β-naphthylmethyl-amin (S. 744). — F: 87—88° (v. BRAUN, MOLDAENKE, *B.* **56**, 2171). Kp_{15}: 276—278°. — Hydrochlorid. F: 235°. — Pikrat. F: 158°.

Dimethyl-bis-β-naphthylmethyl-ammoniumhydroxyd $C_{24}H_{25}ON = (C_{10}H_7 \cdot CH_2)_2N(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht als Hauptprodukt neben Dimethyl-β-naphthylmethyl-amin beim Erhitzen von β-Naphthylmethylchlorid mit der berechneten Menge Dimethylamin in Benzol im Rohr auf 100° (v. BRAUN, MOLDAENKE, *B.* **56**, 2170). Das Bromid bildet sich als Hauptprodukt bei der Umsetzung von Dimethyl-β-naphthylmethyl-amin mit Bromcyan (v. BR., M.). — Chlorid $C_{24}H_{24}N \cdot Cl$. Krystallisiert schwer (v. BR., M., *B.* **56**, 2170 Anm.). — Bromid $C_{24}H_{24}N \cdot Br$. F: 217° (aus Alkohol) (v. BR., M., *B.* **56**, 2170). — Jodid $C_{24}H_{24}N \cdot I$. F: 217° (v. BR., BLESSING, ZOBEL, *B.* **56**, 1997). — $2C_{24}H_{24}N \cdot Cl + PtCl_4$. Hellgelbe Krystalle. F: 164° bis 166° (v. BR., M.).

Naphthaldehyd-(2)-[β-naphthylmethylimid], β-Naphthylmethylen-β-naphthylmethyl-amin $C_{22}H_{17}N = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot N{:}CH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Als Hauptprodukt neben Bis-β-naphthylmethyl-amin und anderen Produkten bei der Hydrierung von β-Naphthonitril in Gegenwart von Nickel in 50%igem Alkohol + Essigester (RUPE, BECHERER, *Helv.* **6**, 889). — Schuppen. F: 175°. Löslich in Benzol, unlöslich in heißem Alkohol und Äther.

2-Acetaminomethyl-naphthalin, Acetyl-β-naphthylmethyl-amin $C_{13}H_{13}ON = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. F: 126° (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* **56**, 1997).

2-Benzaminomethyl-naphthalin, Benzoyl-β-naphthylmethyl-amin $C_{18}H_{15}ON = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Stäbchen (aus Alkohol). F: 144° (v. BRAUN, MOLDAENKE, *B.* **56**, 2168).

Benzoyl-bis-β-naphthylmethyl-amin $C_{29}H_{23}ON = (C_{10}H_7 \cdot CH_2)_2N \cdot CO \cdot C_6H_5$. F: 120—121° (v. BRAUN, MOLDAENKE, *B.* **56**, 2168). — Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Bis-β-naphthylmethyl-nitrosamin $C_{22}H_{18}ON_2 = (C_{10}H_7 \cdot CH_2)_2N \cdot NO$. Krystalle (aus Ligroin). F: 132° (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* **56**, 1997).

5-Brom-2-aminomethyl-naphthalin, [5-Brom-naphthyl-(2)-methyl]-amin $C_{11}H_{10}NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 5-Brom-naphthaldehyd-(2) und sehr geringen Mengen Bis-[5-brom-naphthyl-(2)-methyl]-amin(?) bei der Hydrierung von 5-Brom-naphthonitril-(2) in Gegenwart von Nickel in Essigester + Alkohol + wenig Wasser (RUPE, METZGER, *Helv.* **8**, 846). — Nadeln (aus Alkohol + Essigester). F: 111—112°. Löslich in heißem Alkohol, Essigester und heißem Benzin, schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther. — Hydrochlorid $C_{11}H_{10}NBr + HCl$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). Schwer löslich in Wasser. — Nitrat $C_{11}H_{10}NBr + HNO_3$. Nadeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Wasser. — Saures Oxalat $C_{11}H_{10}NBr + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

$\cdot CH_2 \cdot NH_2$

Br

3. Amine $C_{12}H_{13}N$.

1. ***1-[β-Amino-äthyl]-naphthalin, 2-Amino-1-α-naphthyl-äthan, β-[α-Naphthyl]-äthylamin*** $C_{12}H_{13}N = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von α-Naphthylacetaldoxim (E II 7, 337) mit Natriumamalgam und Eisessig in Alkohol (MAYER, SIEGLITZ, *B.* **55**, 1847). Bei der Hydrierung von α-Naphthylmethylcyanid in Gegenwart von Nickel in Tetralin bei 110° und 25 Atm. Druck (MAYER, SCHNECKO, *B.* **56**, 1413). Bei längerem

Kochen von [β-(α-Naphthyl)-äthyl]-carbamidsäure-äthylester (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (M., SIE., B. 55, 1848). — Kp_{18}: 182—183° (M., SCH.); Kp_{12}: 168—170° (M., SIE.). — Hydrochlorid. F: 245° (M., SIE.). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 201—202° (M., SCH.).

Bis-[β-(α-naphthyl)-äthyl]-amin $C_{24}H_{23}N = (C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2NH$. *B.* Bei der Hydrierung von α-Naphthylmethylcyanid in Gegenwart von Nickel in Tetralin unter 25 Atm. Druck oberhalb 110° (MAYER, SCHNECKO, B. 56, 1413). — Zähe Flüssigkeit. Kp_{200}: über 320°. — Hydrochlorid. Blättchen (aus Eisessig). F: 222°. — Pikrat. Blättchen (aus Alkohol). F: 179°.

1-[β-Acetamino-äthyl]-naphthalin $C_{14}H_{15}ON = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln (aus Ligroin). F: 91° (MAYER, SIEGLITZ, B. 55, 1847).

1-[β-Benzamino-äthyl]-naphthalin $C_{19}H_{17}ON = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Ligroin). Erweicht bei 87° und schmilzt bei 97° (MAYER, SCHNECKO, B. 56, 1413).

[β-(α-Naphthyl)-äthyl]-carbamidsäure-äthylester $C_{15}H_{17}O_2N = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von β-[Naphthyl-(1)]-propionsäure-hydrazid (E II 9, 459) mit Natriumnitrit in verd. Salzsäure unter Kühlung mit Kältemischung und Kochen des Reaktionsprodukts mit Alkohol (MAYER, SIEGLITZ, B. 55, 1848). — Blättchen (aus Petroläther). F: 50° bis 51°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge β-[α-Naphthyl]-äthylamin.

Bis-[β-(α-naphthyl)-äthyl]-nitrosamin $C_{24}H_{22}ON_2 = (C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot NO$. Blättchen (aus Eisessig). F: 114—115° (MAYER, SCHNECKO, B. 56, 1413). — Zeigt die Liebermannsche Nitroso-Reaktion.

2. *2-[β-Amino-äthyl]-naphthalin, 2-Amino-1-β-naphthyl-äthan, β-[β-Naphthyl]-äthylamin* $C_{12}H_{13}N = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von β-Naphthylacetaldoxim (E II 7, 338) mit Natriumamalgam und Eisessig in Alkohol (MAYER, SIEGLITZ, B. 55, 1858). Neben geringen Mengen Bis-[β-(β-naphthyl)-äthyl]-amin bei der Hydrierung von β-Naphthylmethylcyanid (E II 9, 457) in Gegenwart von Nickel in Tetralin bei 98—105° und 25 Atm. Druck (M., SCHNECKO, B. 56, 1412). Bei längerem Kochen von [β-(β-Naphthyl)-äthyl]-carbamidsäure-äthylester (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (M., SCH., B. 56, 1412). — Bei Raumtemperatur flüssig; erstarrt beim Abkühlen zu einer Krystallmasse (M., SCH.). Kp_{25}: 174—175° (M., SCH.); Kp_{15}: 160—165° (M., SIE.). — Gibt bei längerem Aufbewahren mit 30%iger Formaldehyd-Lösung und Äther (M., SCH.) eine wohl als 1.3.5-Tris-[β-(β-naphthyl)-äthyl]-trimethylentriamin (Syst. Nr. 3796) aufzufassende Verbindung (BEILSTEIN-Redaktion). Beim Erwärmen mit Methylal in Eisessig und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad und anschließenden Behandeln mit verd. Alkalilauge entsteht 7.8-Benzo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (Syst. Nr. 3083) (M., SCH.). — Hydrochlorid. F: 250° (Zers.) (M., SIE.). — Pikrat $C_{12}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 196° (M., SCH.).

Bis-[β-(β-naphthyl)-äthyl]-amin $C_{24}H_{23}N = (C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2NH$. *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. — Nadeln (aus Ligroin). F: 87° (MAYER, SCHNECKO, B. 56, 1412). Kp_{28}: 270—280°. — Hydrochlorid. Blättchen (aus Eisessig). F: 289°. — Pikrat $C_{24}H_{23}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 138—139°.

Methylen-[β-(β-naphthyl)-äthyl]-amin $C_{13}H_{13}N = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N{:}CH_2$. Eine von MAYER, SCHNECKO (B. 56, 1409, 1414) so formulierte Verbindung ist nach der wahrscheinlicheren Formel eines 1.3.5-Tris-[β-(β-naphthyl)-äthyl]-trimethylentriamins in Syst. Nr. 3796 eingereiht worden.

2-[β-Acetamino-äthyl]-naphthalin $C_{14}H_{15}ON = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Aus Ligroin. F: 109—110° (MAYER, SIEGLITZ, B. 55, 1858).

2-[β-Benzamino-äthyl]-naphthalin $C_{19}H_{17}ON = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Prismen (aus Benzol). F: 140—141° (MAYER, SCHNECKO, B. 56, 1412).

[β-(β-Naphthyl)-äthyl]-carbamidsäure-äthylester $C_{15}H_{17}O_2N = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von β-[Naphthyl-(2)]-propionsäure-hydrazid (E II 9, 459) mit Natriumnitrit in verd. Salzsäure unter Kühlung mit Kältemischung und Kochen des Reaktionsprodukts mit Alkohol (MAYER, SCHNECKO, B. 56, 1412). — Blättchen (aus Ligroin). F: 83°.

Bis-[β-(β-naphthyl)-äthyl]-nitrosamin $C_{24}H_{22}ON_2 = (C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot NO$. Blättchen (aus Eisessig). F: 179° (MAYER, SCHNECKO, B. 56, 1413). — Gibt beim Kochen mit der gleichen Menge Phenol in Schwefelsäure (1:1) bis zur Rotfärbung, Verdünnen mit Wasser und Übersättigen mit Alkali eine blaue Färbung.

3. *1-Amino-2.6-dimethyl-naphthalin, 2.6-Dimethyl-naphthylamin-(1)* $C_{12}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 1-Nitro-2.6-dimethyl-naphthalin mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure (D: 1,19) und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Natronlauge (MAYER, ALKEN, B. 55, 2280). — Nadeln (aus Alkohol). F: 91°.

NH_2; CH_3; CH_3 (Strukturformel)

1-Acetamino-2.6-dimethyl-naphthalin $C_{14}H_{15}ON = (CH_3)_2C_{10}H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln (aus Eisessig). F: 211° (MAYER, ALKEN, B. 55, 2281).

1-Benzamino-2.6-dimethyl-naphthalin $C_{19}H_{17}ON = (CH_3)_2C_{10}H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Braune Blättchen (aus Xylol). F: 219—220° (MAYER, ALKEN, *B.* 55, 2281).

4. Amine $C_{13}H_{15}N$.

x - Amino - x - trimethyl - naphthalin $C_{13}H_{15}N = (CH_3)_3C_{10}H_4 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von x-Nitro-x-trimethyl-naphthalin (E II 5, 471) mit Zinn(II)-chlorid und wäßrig-alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbad und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Kalilauge (PLÜSS, *Helv.* 8, 510). — Lichtempfindliche Tafeln (aus Petroläther). F: 115—116°. Kp_{12}: 198—200°. Schwer löslich in Salzsäure, leichter in Schwefelsäure. — Gibt beim Diazotieren und Kuppeln mit β-Naphthol einen in Alkohol löslichen bronzefarbenen Farbstoff.

5. Amine $C_{16}H_{21}N$.

2-[4-Amino-phenyl]-bornylen $C_{16}H_{21}N$, s. nebenstehende Formel, von v. BRAUN, *A.* 472, 80 ist nach Bildung und Eigenschaften als [d-Campher]-anil (S. 112) anzusehen. [FRÖLICH]

$H_2C—C(CH_3)—C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$
$|\quad C(CH_3)_2 \quad ||$
$H_2C—CH——CH$

8. Monoamine $C_nH_{2n-13}N$.

1. Amine $C_{12}H_{11}N$.

1. ***2-Amino-diphenyl, 2-Phenyl-anilin*** $C_{12}H_{11}N$, Formel I auf S. 748 (H 1317; E I 546). *B.* Zur Bildung aus 2-Nitro-diphenyl durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (H 1317) vgl. VAN HOVE, *Bl. Acad. Belgique* [5] 8, 509; *C.* **1928** I, 311; SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1927**, 89, 91; SPÄTH, KAHOVEC, *B.* **67** [1934], 1504. Zur Bildung aus Diazoaminobenzol durch Erhitzen in Anilin (H 1317) vgl. AESCHLIMANN, Mitarb., *Soc.* **127**, 67. — F: 49—50° (korr.) (Sc., W.). Kp_{30}: 189—191° (VAN H.); Kp_{15}: 170° (Sc., W.). — Liefert beim Behandeln mit einer gesättigten Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff unter Eiskühlung 3.5-Dichlor-2-amino-diphenyl (Sc., W.). Gibt bei der Einw. von 1 Mol Brom in Tetrachlorkohlenstoff 5-Brom-2-amino-diphenyl; mit überschüssigem Brom bei Gegenwart von Natriumacetat in Eisessig unter Kühlung entsteht 3.5-Dibrom-2-amino-diphenyl (Sc., W., *Soc.* **1927**, 95). Beim Diazotieren des fluorwasserstoffsauren Salzes und Verkochen der Diazoniumfluorid-Lösung erhält man 2-Fluor-diphenyl (VAN H.). Beim Diazotieren in salzsaurer Lösung und Behandeln der Diazoniumchlorid-Lösung mit Kupferpulver bilden sich Diphenyl-⟨2 azo 2⟩-diphenyl und geringe Mengen 2-Chlor-diphenyl (BELL, *Soc.* **1928**, 2773). Liefert beim Behandeln mit Quecksilber(II)-acetat in verd. Alkohol und etwas Essigsäure und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid 5-Acetoxymercuri-2-acetamino-diphenyl (B., *Soc.* **1928**, 2777). — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: I. G. Farbenind., D.R.P. 430579; *C.* **1926** II, 2229; *Frdl.* **15**, 548. — Hydrofluorid. Leicht löslich (VAN H.).

2 - [2.4 - Dinitro - anilino] - diphenyl, [2.4-Dinitro-phenyl]-o-diphenylyl-amin $C_{18}H_{13}O_4N_3$, Formel II auf S. 748. *B.* Durch Erwärmen von 2-Amino-diphenyl mit 4-Chlor-1.3-dinitrobenzol und Natriumacetat in verd. Alkohol (BANÚS, GUITERAS, *An. Soc. españ.* **20**, 480; *C.* **1928** III, 1157). — Orangegelbe Blättchen (aus Essigsäure). F: 159°. — Gibt beim Erhitzen mit Natriumsulfid in verd. Alkohol 2-[4-Nitro-2-amino-anilino]-diphenyl.

2-Acetamino-diphenyl $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 1317). *B.* Beim Behandeln von 2-Amino-diphenyl mit 1,5 Mol Acetylchlorid in Pyridin bei 0°; die Acetylierung durch Erhitzen mit Eisessig oder Eisessig + Acetanhydrid gibt schlechte Ausbeuten (SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1927**, 92). — Nadeln (aus Petroläther). F: 121° (korr.) (Sc., W.). — Liefert beim Behandeln mit Natriumhypochlorit in Natriumdicarbonat-Lösung 2-Acetylchloramino-diphenyl; reagiert analog mit Natriumhypobromit (Sc., W.). Beim Einleiten der berechneten Menge Chlor im Kohlendioxyd-Strom in die Eisessig-Lösung von 2-Acetamino-diphenyl bei Gegenwart von viel Natriumacetat erhält man 5-Chlor-2-acetamino-diphenyl; dieselbe Verbindung entsteht auch bei der Chlorierung in Tetrachlorkohlenstoff (Sc., W.). Gibt bei der Einw. von 1 Mol Brom in Eisessig 5-Brom-2-acetamino-diphenyl (Sc., W.). Liefert bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig unterhalb 30° 5-Nitro-2-acetamino-diphenyl (BELL, *Soc.* **1928**, 2773). Beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure in konz. Schwefelsäure + Eisessig bei 0° erhält man neben anderen Produkten 4'-Nitro-2-acetamino-diphenyl; bei Anwendung überschüssiger rauchender Salpetersäure bildet sich 5.4'-Dinitro-2-acetamino-diphenyl (Sc., W.).

2-Benzamino-diphenyl $C_{19}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 1318; E I 546).

H 1318, Z. 11 v. o. statt „Syst. No. 3088" lies „Syst. No. 3092".

2-Phenyl-benzoesäure-[diphenylyl-(2)-amid] $C_{25}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von 2-Phenyl-benzoylchlorid auf 2-Amino-diphenyl in Pyridin (BELL, *Soc.* **1928**, 3247). — Nadeln (aus Eisessig). F: 194°.

p-Toluolsulfonsäure-[diphenylyl-(2)-amid], 2-p-Toluolsulfonylamino-diphenyl $C_{19}H_{17}O_2NS = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von p-Toluolsulfochlorid auf 2-Amino-diphenyl (BELL, *Soc.* **1928**, 2774). — Rhomben (aus Alkohol, Eisessig oder Benzol + Benzin). F: 99°. — Gibt beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure 5-Nitro-2-p-toluolsulfonylamino-diphenyl; beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig bei 70° erhält man 3.5-Dinitro-2-p-toluolsulfonylamino-diphenyl.

I. (NH_2) II. (C_6H_5, NO_2, ·NH·, ·NO_2) III. ($NH \cdot CO \cdot CH_3$, ·F) IV. (NH_2, F·, ·F)

2-[p-Toluolsulfonyl-methyl-amino]-diphenyl $C_{20}H_{19}O_2NS = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Methylierung von 2-p-Toluolsulfonylamino-diphenyl (BELL, Soc. **1928**, 2774). — Prismen (aus Alkohol). F: 136°. — Gibt beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig 5-Nitro-2-[p-toluolsulfonyl-methyl-amino]-diphenyl.

2-Acetylchloramino-diphenyl $C_{14}H_{12}ONCl = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Natriumhypochlorit auf 2-Acetamino-diphenyl in Natriumdicarbonat-Lösung (SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1927**, 93). — Nadeln (aus Petroläther). F: 86° (korr.). — Liefert beim Erwärmen mit wenig Eisessig in Alkohol 5-Chlor-2-acetamino-diphenyl und 2-Acetamino-diphenyl.

2-Acetylbromamino-diphenyl $C_{14}H_{12}ONBr = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NBr \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1927**, 94). — Nicht rein erhalten. Blaßgelbes Pulver. — Gibt beim Behandeln mit Alkohol und wenig Eisessig 5-Brom-2-acetamino-diphenyl und 2-Acetamino-diphenyl.

4-Fluor-2-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{12}ONF$, Formel III. *B.* Aus 4-Fluor-2-nitro-diphenyl bei aufeinanderfolgendem Behandeln mit Zinn und Salzsäure (D: 1,18) in Alkohol und mit Acetanhydrid (VAN HOVE, *Bl. Acad. Belgique* [5] 8, 520; *C.* **1923** I, 312). — Krystalle. Schmilzt gegen 98°.

2'-Fluor-2-amino-diphenyl $C_{12}H_{10}NF = C_6H_4F \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von 2'-Fluor-2-nitro-diphenyl mit Zinn und Salzsäure (D: 1,18) in Alkohol (VAN HOVE, *Bl. Acad. Belgique* [5] 8, 525; *C.* **1923** I, 313). — Krystalle (aus Alkohol). F: 91°. — Hydrochlorid. Nadeln. Schmilzt gegen 205°. Sublimierbar. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser. — Sulfat. Leicht löslich in kaltem Wasser.

2'-Fluor-2-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{12}ONF = C_6H_4F \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 2'-Fluor-2-amino-diphenyl mit Acetanhydrid (VAN HOVE, *Bl. Acad. Belgique* [5] 8, 526; *C.* **1923** I, 313). — Nadeln (aus Petroläther). F: 102°.

4'-Fluor-2-amino-diphenyl $C_{12}H_{10}NF = C_6H_4F \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Analog 2'-Fluor-2-amino-diphenyl (VAN HOVE, *Bl. Acad. Belgique* [5] 8, 519; *C.* **1923** I, 312). — Krystalle (aus 80%igem Alkohol). F: 42—42,5°. Kp_{40}: 186—187°. Sehr leicht löslich in Äther, ziemlich leicht in Alkohol. — Gibt bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure 4-Fluor-benzoesäure. — Hydrochlorid. Nadeln. Schmilzt gegen 210°. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Sulfat. Nadeln. 0,6 g lösen sich in 100 g Wasser von Raumtemperatur.

4'-Fluor-2-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{12}ONF = C_6H_4F \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Analog 2'-Fluor-2-acetamino-diphenyl (VAN HOVE, *Bl. Acad. Belgique* [5] 8, 520; *C.* **1923** I, 312). — F: 120°.

4.4'-Difluor-2-amino-diphenyl $C_{12}H_9NF_2$, Formel IV. *B.* Bei der Reduktion von 4.4'-Difluor-2-nitro-diphenyl mit Zinn in warmer alkoholischer Salzsäure (SCHIEMANN, BOLSTAD, *B.* **61**, 1407; vgl. LE FÈVRE, TURNER, *Soc.* **1930**, 1159; SCH., ROSELIUS, *B.* **64** [1931], 1333; SHAW, TURNER, *Soc.* **1932**, 509). — Nadeln. F: 27,5° (korr.); Kp_{766}: 293—295°; Kp_{13}: 159° bis 160° (SCH., B.).

4.4'-Difluor-2-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{11}ONF_2 = C_6H_4F \cdot C_6H_3F \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4.4'-Difluor-2-amino-diphenyl und Acetanhydrid (SCHIEMANN, BOLSTAD, *B.* **61**, 1408). — Krystalle (aus Wasser). F: 96,2°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

4.4'-Difluor-2-benzamino-diphenyl $C_{19}H_{13}ONF_2 = C_6H_4F \cdot C_6H_3F \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4.4'-Difluor-2-amino-diphenyl und Benzoylchlorid in wenig Pyridin (SCHIEMANN, BOLSTAD, *B.* **61**, 1408). — Nadeln (aus Methanol). F: 122—123°. Leicht löslich in Essigester und Alkohol.

5-Chlor-2-amino-diphenyl $C_{12}H_{10}NCl$, Formel V (H 1318). Zur Bildung aus 2-Nitrodiphenyl durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (H 1318) vgl. SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1927**, 89, 92.

5-Chlor-2-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{12}ONCl = C_6H_5\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Acetamino-diphenyl durch Einw. von Chlor + Kohlendioxyd in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung oder in Eisessig bei Gegenwart von viel Natriumacetat (SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1927**, 94). Neben 2-Acetamino-diphenyl beim Erwärmen von 2-Acetylchloramino-diphenyl mit wenig Eisessig in Alkohol (Sc., W., *Soc.* **1927**, 93). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Petroläther). F: 122,5° (korr.). — Wird durch Kochen mit 10%iger alkoholischer Salzsäure, Diazotierung und Behandlung nach SANDMEYER in 2.5-Dichlor-diphenyl übergeführt.

5-Chlor-2-benzamino-diphenyl $C_{19}H_{14}ONCl = C_6H_5\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 142—143° (korr.) (SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1927**, 93).

3.5-Dichlor-2-amino-diphenyl $C_{12}H_9NCl_2$, Formel VI. *B.* Bei der Einw. einer gesättigten Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff auf 2-Amino-diphenyl unter Eiskühlung (SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1927**, 92). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 51° (korr.). — Liefert bei Eliminierung der Aminogruppe 3.5-Dichlor-diphenyl. — $C_{12}H_9NCl_2 + HCl$. F: 140—145° (korr.; Zers.).

3.5-Dichlor-2-benzamino-diphenyl $C_{19}H_{13}ONCl_2 = C_6H_5\cdot C_6H_2Cl_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Benzoylierung von 3.5-Dichlor-2-amino-diphenyl nach SCHOTTEN-BAUMANN (SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1927**, 92). — Nadeln (aus Alkohol). F: 207° (korr.).

V. VI. VII. VIII. IX.

4.4′-Dichlor-2-amino-diphenyl $C_{12}H_9NCl_2$, Formel VII. Zur Konstitution vgl. SHAW, TURNER, *Soc.* **1932**, 289, 295. — *B.* Durch Nitrierung von 4.4′-Dichlor-diphenyl und anschließende Reduktion (I. G. Farbenind., D.R.P. 430579; *C.* **1926** II, 2229; *Frdl.* **15**, 548). — Nadeln (aus Alkohol). F: 95—96° (unkorr.) (I. G. Farbenind.), 91° (Monsanto Chemical Co., A. P. 2084033; *C.* **1937** II, 2212). — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: I. G. Farbenind.

3′.5′-Dichlor-2-amino-diphenyl $C_{12}H_9NCl_2$, Formel VIII. *B.* Bei längerem Erwärmen von 3′.5′-Dichlor-2-nitro-diphenyl mit Zinn(II)-chlorid und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (HINKEL, HEY, *Soc.* **1928**, 2791). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 74°. — Gibt beim Diazotieren und Behandeln der Diazoniumsalz-Lösung mit Kupfer(I)-chlorid 2.3′.5′-Trichlor-diphenyl.

3′.5′-Dichlor-2-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{11}ONCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylierung von 3′.5′-Dichlor-2-amino-diphenyl (HINKEL, HEY, *Soc.* **1928**, 2791). — Nadeln (aus Alkohol). F: 163°.

5-Brom-2-amino-diphenyl $C_{12}H_{10}NBr$, Formel IX. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol Brom auf 2-Amino-diphenyl in Tetrachlorkohlenstoff (SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1927**, 95). Durch Hydrolyse von 5-Brom-2-acetamino-diphenyl mit 10%iger alkoholischer Bromwasserstoffsäure (Sc., W., *Soc.* **1927**, 94). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 57,5° (korr.). — Gibt beim Diazotieren und Behandeln der Diazoniumsalz-Lösung nach SANDMEYER 2.5-Dibrom-diphenyl. — $C_{12}H_{10}NBr + HBr$. Hellgelber Niederschlag. F: 226° (korr.). Wird sehr leicht hydrolytisch gespalten.

5-Brom-2-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{12}ONBr = C_6H_5\cdot C_6H_3Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol Brom auf 2-Acetamino-diphenyl in Eisessig (SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1927**, 94). Neben 2-Acetamino-diphenyl beim Behandeln von 2-Acetylbromamino-diphenyl mit Eisessig in Alkohol (Sc., W.). Beim Behandeln von 5-Acetoxymercuri-2-acetamino-diphenyl mit Brom in Eisessig (BELL, *Soc.* **1928**, 2777). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 130° (korr.) (Sc., W.). — Liefert beim Erhitzen mit Brom in Gegenwart von etwas Jod auf 100° und Eingießen des Reaktionsprodukts in Wasser 3.5-Dibrom-2-amino-diphenyl (Sc., W.).

5-Brom-2-benzamino-diphenyl $C_{19}H_{14}ONBr = C_6H_5\cdot C_6H_3Br\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Benzoylierung von 5-Brom-2-amino-diphenyl (SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1927**, 94). — Nadeln (aus Alkohol). F: 162° (korr.).

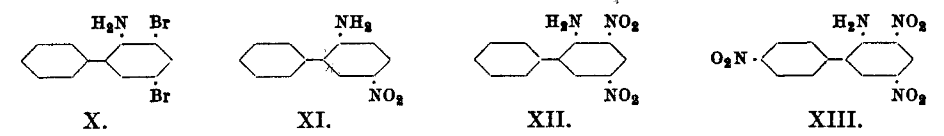
3.5-Dibrom-2-amino-diphenyl $C_{12}H_9NBr_2$, Formel X auf S. 750. *B.* Bei der Einw. von überschüssigem Brom auf 2-Amino-diphenyl bei Gegenwart von Natriumacetat in Eisessig unter Kühlung (SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1927**, 95). Beim Erhitzen von 5-Brom-2-acetamino-diphenyl mit Brom in Gegenwart von etwas Jod auf 100° und Eingießen des Reaktionsprodukts in Wasser (Sc., W.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 51—52° (korr.). — Liefert bei Eliminierung der Aminogruppe 3.5-Dibrom-diphenyl.

3.5-Dibrom-2-benzamino-diphenyl $C_{19}H_{13}ONBr_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Benzoylierung von 3.5-Dibrom-2-amino-diphenyl (SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1927**, 95). — Nadeln (aus Alkohol). F: 218° (korr.).

5-Nitro-2-amino-diphenyl $C_{12}H_{10}O_2N_2$, Formel XI. *B.* Beim Behandeln von 5-Nitro-2-acetamino-diphenyl mit alkoh. Salzsäure (BELL, *Soc.* **1928**, 2774). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 125°.

5-Nitro-2-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 2-Acetamino-diphenyl mit Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig unterhalb 30° (BELL, *Soc.* **1928**, 2773). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 133°. — Gibt bei der Einw. von rauchender Salpetersäure in Schwefelsäure + Eisessig 5.4'-Dinitro-2-acetamino-diphenyl.

5-Nitro-2-p-toluolsulfonylamino-diphenyl $C_{19}H_{16}O_4N_2S = C_6H_5 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 2-p-Toluolsulfonylamino-diphenyl mit verd. Salpetersäure (BELL, *Soc.* **1928**, 2774). — Blaßgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 169°.



5-Nitro-2-[p-toluolsulfonyl-methyl-amino]-diphenyl $C_{20}H_{18}O_4N_2S = C_6H_5 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-[p-Toluolsulfonyl-methyl-amino]-diphenyl beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig (BELL, *Soc.* **1928**, 2775). Durch Methylierung von 5-Nitro-2-p-toluolsulfonylamino-diphenyl (B.). — Nadeln (aus Eisessig). F: 152°.

2'-Nitro-2-amino-diphenyl $C_{12}H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von 2.2'-Dinitro-diphenyl mit der berechneten Menge Ammoniak in verd. Alkohol auf 40—60° unter Durchleiten von Schwefelwasserstoff (MASCARELLI, GATTI, *G.* **59**, 860; *R. A. L.* [6] **10**, 442). — Gelbes Öl. — Pikrat $C_{12}H_{10}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 167,5°. Löslich in Wasser, Alkohol und Benzol.

2'-Nitro-2-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{12}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Neben 2'-Nitro-2-diacetylamino-diphenyl beim Kochen von 2'-Nitro-2-amino-diphenyl mit Acetanhydrid und Natriumacetat (MASCARELLI, GATTI, *G.* **59**, 861; *R. A. L.* [6] **10**, 443). — Krystalle (aus Benzol) vom Schmelzpunkt 158°; Krystalle (aus verd. Alkohol) vom Schmelzpunkt 151—152°.

2'-Nitro-2-diacetylamino-diphenyl $C_{16}H_{14}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Benzol + Petroläther) vom Schmelzpunkt 125°; Krystalle (aus verd. Alkohol) vom Schmelzpunkt 121—122° (MASCARELLI, GATTI, *G.* **59**, 861; *R. A. L.* [6] **10**, 442).

4'-Nitro-2-amino-diphenyl $C_{12}H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Durch Hydrolyse von 4'-Nitro-2-acetamino-diphenyl mit 10%iger alkoholischer Salzsäure (SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1927**, 96). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 158° (korr.). — Gibt beim Diazotieren und Behandeln nach SANDMEYER 2'-Brom-4-nitro-diphenyl.

4'-Nitro-2-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{12}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 2-Acetamino-diphenyl mit rauchender Salpetersäure in konz. Schwefelsäure + Eisessig bei 0°, neben anderen Produkten (SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1927**, 95, 96). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 199° (korr.) (SC., W.). — Gibt bei der Nitrierung 5.4'-Dinitro-2-acetamino-diphenyl (SC., W.; BELL, *Soc.* **1928**, 2775).

4'-Nitro-2-p-toluolsulfonylamino-diphenyl $C_{19}H_{16}O_4N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 4'-Nitro-2-amino-diphenyl mit p-Toluolsulfochlorid (BELL, *Soc.* **1928**, 2775). — Blaßgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 163°. — Gibt beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure in warmem Eisessig 3.5.4'-Trinitro-2-p-toluolsulfonylamino-diphenyl.

3.5-Dinitro-2-amino-diphenyl $C_{12}H_9O_4N_3$, Formel XII (E I 546). *B.* Beim Behandeln von 3.5-Dinitro-2-p-toluolsulfonylamino-diphenyl mit Schwefelsäure (BELL, *Soc.* **1928**, 2774).

3.5-Dinitro-2-p-toluolsulfonylamino-diphenyl $C_{19}H_{15}O_6N_3S = C_6H_5 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 2-p-Toluolsulfonylamino-diphenyl mit Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig auf 70° (BELL, *Soc.* **1928**, 2774). — Prismen (aus Eisessig). F: 186°.

5.4'-Dinitro-2-amino-diphenyl $C_{12}H_9O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH_2$. *B.* Durch Hydrolyse von 5.4'-Dinitro-2-acetamino-diphenyl mit alkoh. Salzsäure (SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1927**, 96). — Gelbes Pulver (aus Alkohol). F: 238° (korr.). — Liefert bei Eliminierung der Amino-Gruppe 3.4'-Dinitro-diphenyl.

5.4'-Dinitro-2-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{11}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 2-Acetamino-diphenyl mit einem Überschuß von rauchender Salpetersäure in konz. Schwefelsäure + Eisessig (SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1927**, 96). Aus 5-Nitro-

2-acetamino-diphenyl und rauchender Salpetersäure in Schwefelsäure + Eisessig (BELL, *Soc.* **1928**, 2775). Beim Nitrieren von 4'-Nitro-2-acetamino-diphenyl (SC., W., *Soc.* **1927**, 91, 96; B.). — Blaßgelbe Prismen (aus Benzol). F: 211° (korr.) (SC., W.). — Gibt bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig 4-Nitro-benzoesäure (SC., W.). Bleibt beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure unverändert (B.).

3.5.4'-Trinitro-2-amino-diphenyl $C_{12}H_8O_6N_4$, Formel XIII. *B.* Beim Behandeln von 3.5.4'-Trinitro-2-p-toluolsulfonylamino-diphenyl mit Schwefelsäure (BELL, *Soc.* **1928**, 2775). — Prismen (aus Pyridin). F: 239° (B., *Soc.* **1930**, 1075).

3.5.4'-Trinitro-2-p-toluolsulfonylamino-diphenyl $C_{19}H_{14}O_8N_4S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 4'-Nitro-2-p-toluolsulfonylamino-diphenyl mit rauchender Salpetersäure in warmem Eisessig (BELL, *Soc.* **1928**, 2775). — Prismen (aus Eisessig). F: 190°.

2. ***3-Amino-diphenyl, 3-Phenyl-anilin*** $C_{12}H_{11}N$, Formel I (H 1318). Zur Bildung aus 3-Nitro-diphenyl durch Erhitzen mit Zinn(II)-chlorid in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (vgl. H 1318) vgl. BLAKEY, SCARBOROUGH, *Soc.* **1927**, 3006. — Kp_{15}: 195° (B., SC.). — Einw. von 1 Mol Brom in Tetrachlorkohlenstoff: B., SC.; vgl. CASE, *Am. Soc.* **58** [1936], 1249. Liefert beim Behandeln mit überschüssigem Brom in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat 2.4.6-Tribrom-3-amino-diphenyl.

3-Acetamino-diphenyl $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 1318). *B.* Durch Erhitzen von 3-Amino-diphenyl mit Eisessig (BLAKEY, SCARBOROUGH, *Soc.* **1927**, 3006). — F: 149° (B., SC.). — Liefert bei der Einw. von Natriumhypochlorit in Natriumdicarbonat-Lösung 3-Acetylchloramino-diphenyl (B., SC.). Beim Einleiten der berechneten Menge Chlor im Kohlendioxyd-Strom in eine Lösung von 3-Acetamino-diphenyl in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat erhält man 4-Chlor-3-acetamino-diphenyl (B., SC.). Gibt bei der Einw. von 1 Mol Brom in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat ein Gemisch von 4- und 6-Brom-3-acetamino-diphenyl; beim Kochen mit 2 Mol Brom entsteht 4.6-Dibrom-3-acetamino-diphenyl (B., SC.; CASE, *Am. Soc.* **58** [1936], 1250). Gibt mit Salpetersäure (D: 1,5) bei 0° 4'-Nitro-3-acetamino-diphenyl; bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig und Acetanhydrid bei 70° erhält man 4-Nitro-3-acetamino-diphenyl (BL., SC.).

3-Acetylchloramino-diphenyl $C_{14}H_{12}ONCl = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot NCl\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Natriumhypochlorit auf 3-Acetamino-diphenyl in Natriumdicarbonat-Lösung (BLAKEY, SCARBOROUGH, *Soc.* **1927**, 3006). — Nadeln (aus Petroläther). F: 87°. — Liefert beim Kochen mit Alkohol und wenig Eisessig 4-Chlor-3-acetamino-diphenyl.

4.6.4'-Trifluor-3-amino-diphenyl $C_{12}H_8NF_3$, Formel II. *B.* Bei der Reduktion von 4.6.4'-Trifluor-3-nitro-diphenyl mit Zinn und heißer alkoholischer Salzsäure (SCHIEMANN, ROSELIUS, *B.* **62**, 1812; vgl. LE FÈVRE, TURNER, *Soc.* **1930**, 1160; SCH., R., *B.* **64** [1931], 1333). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 71,5° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, löslich in heißem Wasser; mit Wasserdampf flüchtig (SCH., R., *B.* **62**, 1812, 1813).

I. II. III. IV.

4-Chlor-3-amino-diphenyl $C_{12}H_{10}NCl$, Formel III. *B.* Durch Hydrolyse von 4-Chlor-3-acetamino-diphenyl mit 10%iger alkoholischer Salzsäure (BLAKEY, SCARBOROUGH, *Soc.* **1927**, 3006). — Nicht rein erhalten. Viscoses Öl. — $C_{12}H_{10}NCl + HCl$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 247° (Zers.).

4-Chlor-3-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{12}ONCl = C_6H_5\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten der berechneten Menge Chlor im Kohlendioxyd-Strom in eine Lösung von 3-Acetamino-diphenyl in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat (BLAKEY, SCARBOROUGH, *Soc.* **1927**, 3006). Beim Kochen von 3-Acetylchloramino-diphenyl mit Alkohol und wenig Eisessig (B., SC., *Soc.* **1927**, 3006). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 148°.

4'-Chlor-3-amino-diphenyl $C_{12}H_{10}NCl = C_6H_4Cl\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von 4'-Chlor-3-nitro-diphenyl in Alkohol mit Zinn(II)-chlorid und konz. Salzsäure (BLAKEY, SCARBOROUGH, *Soc.* **1927**, 3003). — Nadeln (aus Methanol). F: 82°. — Gibt bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig 4-Chlor-benzoesäure.

4'-Chlor-3-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{12}ONCl = C_6H_4Cl\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von überschüssigem Acetylchlorid auf 4'-Chlor-3-amino-diphenyl in Pyridin (BLAKEY, SCARBOROUGH, *Soc.* **1927**, 3003). — Nadeln (aus Methanol). F: 184°.

4.2'.4'-Trichlor-3-amino-diphenyl $C_{12}H_8NCl_3$, Formel IV auf S. 751. *B.* Durch Reduktion von 2'.4'-Dichlor-3-nitro-diphenyl mit alkoh. Zinn(II)-chlorid-Lösung in Gegenwart eines großen Überschusses von konz. Salzsäure (BLAKEY, SCARBOROUGH, *Soc.* **1927**, 3004). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 105°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig 2.4-Dichlor-benzoesäure.

4.2'.4'-Trichlor-3-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{10}ONCl_3 = C_6H_3Cl_2 \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylierung von 4.2'.4'-Trichlor-3-amino-diphenyl (BLAKEY, SCARBOROUGH, *Soc.* **1927**, 3004). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 170°.

4-Brom-3-amino-diphenyl $C_{12}H_{10}NBr$, Formel V. Zu der von BLAKEY, SCARBOROUGH (*Soc.* **1927**, 3007) durch Bromierung von 3-Amino-diphenyl erhaltenen und als 4-Brom-3-amino-diphenyl angesehenen Verbindung vgl. die Angaben im folgenden Artikel.

V. VI. VII. VIII.

4-Brom-3-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{12}ONBr = C_6H_5 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Die von BLAKEY, SCARBOROUGH (*Soc.* **1927**, 3007) durch Bromierung von 3-Acetamino-diphenyl sowie durch Bromierung von 3-Amino-diphenyl und folgende Acetylierung erhaltene, als 4-Brom-3-acetamino-diphenyl beschriebene Substanz vom Schmelzpunkt 163° ist nach CASE (*Am. Soc.* 58 [1936], 1249) ein Gemisch von 6-Brom-3-acetamino-diphenyl und 4-Brom-3-acetamino-diphenyl gewesen. Reines 6-Brom-3-acetamino-diphenyl schmilzt nach CASE bei 162—163°, reines 4-Brom-3-acetamino-diphenyl bei 127°.

5-Brom-3-amino-diphenyl $C_{12}H_{10}NBr$, Formel VI. *B.* Durch Reduktion von 5-Brom-3-nitro-diphenyl mit $Na_2S_2O_4$ in Alkohol (HINKEL, HEY, *Soc.* **1928**, 1839). — Hellbraune Prismen (aus Petroläther). F: 88°.

5-Brom-3-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{12}ONBr = C_6H_5 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Prismen (aus Alkohol + Petroläther). F: 140° (HINKEL, HEY, *Soc.* **1928**, 1839).

4'-Brom-3-amino-diphenyl $C_{12}H_{10}NBr = C_6H_4Br \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 4'-Brom-3-nitro-diphenyl mit Zinn(II)-chlorid in alkoh. Salzsäure (BLAKEY, SCARBOROUGH, *Soc.* **1927**, 3005). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 105°. — Gibt bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig 4-Brom-benzoesäure. Liefert beim Erwärmen mit überschüssigem Brom bei Gegenwart von Natriumacetat in Eisessig 2.4.6.4'-Tetrabrom-3-amino-diphenyl.

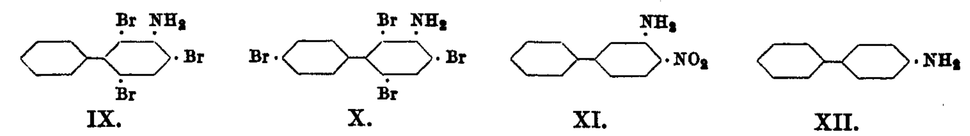
4'-Brom-3-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{12}ONBr = C_6H_4Br \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylierung von 4'-Brom-3-amino-diphenyl in Pyridin (BLAKEY, SCARBOROUGH, *Soc.* **1927**, 3005). — Nadeln (aus Alkohol). F: 193°.

4.5-Dibrom-3-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{11}ONBr_2$, Formel VII. *B.* Durch Reduktion von 4.5-Dibrom-3-nitro-diphenyl mit $Na_2S_2O_4$ und folgende Acetylierung (HINKEL, HEY, *Soc.* **1928**, 1840). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 177°.

4.6-Dibrom-3-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{11}ONBr_2$, Formel VIII. *B.* Beim Kochen von 3-Acetamino-diphenyl mit 2 Mol Brom bei Gegenwart von Natriumacetat in Eisessig (BLAKEY, SCARBOROUGH, *Soc.* **1927**, 3007). — Nadeln (aus Methanol). F: 149°.

2.4.6-Tribrom-3-amino-diphenyl $C_{12}H_8NBr_3$, Formel IX. *B.* Beim Behandeln von 3-Amino-diphenyl mit überschüssigem Brom bei Gegenwart von Natriumacetat in Eisessig (BLAKEY, SCARBOROUGH, *Soc.* **1927**, 3008). — Nadeln (aus Alkohol). F: 141°. — Wird durch Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig zersetzt.

2.4.6.4'-Tetrabrom-3-amino-diphenyl $C_{12}H_7NBr_4$, Formel X. *B.* Beim Erwärmen von 4'-Brom-3-amino-diphenyl mit überschüssigem Brom bei Gegenwart von Natriumacetat in Eisessig (BLAKEY, SCARBOROUGH, *Soc.* **1927**, 3005). — Nadeln (aus Alkohol). F: 104°. — Gibt bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig 4-Brom-benzoesäure.



IX. X. XI. XII.

4-Nitro-3-amino-diphenyl $C_{12}H_{10}O_2N_2$, Formel XI. *B.* Durch Hydrolyse von 4-Nitro-3-acetamino-diphenyl mit 10%iger alkoholischer Salzsäure (BLAKEY, SCARBOROUGH, *Soc.* **1927**, 3008). — Orangefarbene Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 116°. — Liefert bei Eliminierung der Aminogruppe 4-Nitro-diphenyl.

4-Nitro-3-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) auf 3-Acetamino-diphenyl in Eisessig und Acetanhydrid bei 70° (BLAKEY, SCARBOROUGH, *Soc.* **1927**, 3008). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 115°.

3'-Nitro-3-amino-diphenyl $C_{12}H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von 3.3'-Dinitro-diphenyl in Alkohol + Toluol mit alkoh. Ammoniak unter Durchleiten von Schwefelwasserstoff (MASCARELLI, GATTI, *G.* **59**, 862; *R. A. L.* [6] **10**, 443). — Hydrochlorid $C_{12}H_{10}O_2N_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Bräunt sich bei 230°. F: 275—276° (Zers.). — Sulfat. F: 156—157° (aus Wasser). — Chloroplatinat. Gelbe Krystalle. Ist bei 288° zersetzt. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 220°.

3'-Nitro-3-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{12}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 3'-Nitro-3-amino-diphenyl mit Acetanhydrid und Natriumacetat (MASCARELLI, GATTI, *G.* **59**, 863). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 156—157° (nach vorherigem Sintern).

4'-Nitro-3-amino-diphenyl $C_{12}H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Durch Hydrolyse von 4'-Nitro-3-acetamino-diphenyl (BLAKEY, SCARBOROUGH, *Soc.* **1927**, 3009). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 137°. — Gibt bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig 4-Nitrobenzoesäure.

4'-Nitro-3-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{12}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 3-Acetamino-diphenyl mit rauchender Salpetersäure in konz. Schwefelsäure + Eisessig bei 0° (CASE, *Am. Soc.* **61** [1939], 768, 770; vgl. BLAKEY, SCARBOROUGH, *Soc.* **1927**, 3008). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 192° (B., Sc.).

4-Brom-4'-nitro-3-amino-diphenyl $C_{12}H_9O_2N_2Br = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3Br \cdot NH_2$. Zu der von BLAKEY, SCARBOROUGH (*Soc.* **1927**, 3009) als 4-Brom-4'-nitro-3-amino-diphenyl beschriebenen Verbindung (F: 145°) vgl. die Angaben im Artikel 4-Brom-3-acetamino-diphenyl, S. 752.

4-Brom-4'-nitro-3-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{11}O_3N_2Br = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Zu der von BLAKEY, SCARBOROUGH (*Soc.* **1927**, 3009) als 4-Brom-4'nitro-3-acetamino-diphenyl beschriebenen Verbindung (F: 158°) vgl. die Angaben im Artikel 4-Brom-3-acetamino-diphenyl, S. 752.

3. ***4-Amino-diphenyl, 4-Phenyl-anilin*** $C_{12}H_{11}N$, Formel XII (H 1318). *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-diphenyl mit Eisenpulver und Eisenchlorid in siedendem Wasser (BANÚS, *An. Soc. españ.* **12** [1914], 170; LE FÈVRE, TURNER, *Soc.* **1928**, 253) oder mit überschüssigem Aluminiumamalgam in feuchtem Äther (BELL, KENYON, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1244). Neben anderen Verbindungen beim Schmelzen von 4-Hydroxylamino-diphenyl (BELL, KENYON, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1243). Das Hydrochlorid entsteht neben anderen Produkten beim Einleiten von Nitrosylchlorid in ein Gemisch von Benzol und Aluminiumchlorid bei 5—15°, Erwärmen des Reaktionsgemisches auf ca. 80° und nachfolgenden Zersetzen mit Eis (SCHAARSCHMIDT, RAECK, *B.* **58**, 350). Beim Schütteln einer mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung von Azobenzol in trockenem Benzol mit Aluminiumchlorid bei 30—40° und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eis und verd. Salzsäure; statt Azobenzol läßt sich auch 4-Benzolazo-diphenyl, Diphenyl-⟨4azo4⟩-diphenyl oder Azoxybenzol verwenden (PUMMERER, BINAPFL, *B.* **54**, 2769, 2779). Beim Erhitzen von Azobenzolhydrochlorid mit Benzol in Gegenwart von Phosphorpentoxyd im Rohr (PU., BI., *B.* **54**, 2771). — F: 55° (BA.), 54° (BERGMANN, ULPTS, WITTE, *B.* **56**, 681). Kp_{25}: 210—212° (VAN HOVE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **8**, 509; *C.* **1923** I, 311). — Liefert beim Behandeln mit der berechneten Menge Brom in Eisessig 3.5-Dibrom-4-amino-diphenyl (SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1926**, 561). Bei der Einw. von N-Brom-acetanilid in Chloroform und folgenden Hydrolyse mit alkoh. Salzsäure erhält man 3-Brom-4-amino-diphenyl (KENYON, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 3053). Liefert bei der Einw. von Natriumnitrit in essigsaurer Lösung 4.4'-Diphenyl-diazoaminobenzol (Syst. Nr. 2232) (BELL, K., R., *Soc.* **1926**, 1246). Gibt beim Behandeln mit konz. Fluorwasserstoffsäure, folgenden Diazotieren und Verkochen 4-Fluor-diphenyl (VAN H.). Bei der Einw. von Quecksilber(II)-acetat in wäßrig-alkoholischer Essigsäure entsteht das Anhydrid des 3-Hydroxymercuri-4-amino-diphenyls (Syst. Nr. 2355) (BELL, *Soc.* **1928**, 2778). Liefert beim Erhitzen mit Jodbenzol bei Gegenwart von Kaliumcarbonat und wenig Kupfer in Nitrobenzol auf 230—250° 4-Diphenylamino-diphenyl (PICCARD, *Helv.* **7**, 796; *Am. Soc.* **48**, 2880). Beim Kochen mit 4-Jod-diphenyl in Gegenwart von Kaliumcarbonat, Kupferpulver, etwas Jod und Kaliumjodid in Nitrobenzol entsteht ein Gemisch von Bis- und Tris-p-diphenylyl-amin (BÜLOW, *B.* **57**, 1434). — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: I. G. Farbenind., D.R.P. 430579; *C.* **1926** II, 2229; *Frdl.* **15**, 548. — Verbindung mit 2.7-Dinitro-anthrachinon $C_{12}H_{11}N + C_{14}H_6O_6N_2$. Olivgrüne Prismen (aus Benzol). F: 241° (BÖRNSTEIN, SCHLIEWIENSKY, SZCZESNY-HEYL, *B.* **59**, 2815).

4-Methylamino-diphenyl $C_{13}H_{13}N = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 4-Acetamino-diphenyl mit Natrium und Methyljodid in Xylol und folgenden Erhitzen mit alkoh. Kalilauge (BELL, KENYON, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1245). — F: 38°. Leicht löslich in fast allen

organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Einw. von Natriumnitrit und Eisessig 4-Methylnitrosamino-diphenyl und N-Methyl-4.4′-diphenyl-diazoaminobenzol (Syst. Nr. 2232). — $C_{13}H_{13}N + HCl$. Pulver (aus verd. Salzsäure).

4-Dimethylamino-diphenyl $C_{14}H_{15}N = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von 4-Amino-diphenyl mit Dimethylsulfat in Kaliumcarbonat-Lösung (KELLER bei VORLÄNDER, *B.* 58, 1909) oder in Natronlauge (BELL, KENYON, *Soc.* **1926**, 2709; BANÚS, TOMÁS, *An. Soc. españ.* **19**, 298; *C.* **1928** III, 1220). Beim Erhitzen von 4-Amino-diphenyl mit salzsaurem 4-Amino-diphenyl und Methylalkohol im Autoklaven auf 150—165° (BA., *An. Soc. españ.* **12** [1914], 172). Beim Erhitzen von Trimethyl-p-diphenylyl-ammoniumjodid im Vakuum auf 180—190°, schneller bei 250° (BA., *An. Soc. españ.* **12**, 171). Neben anderen Verbindungen beim Kochen eines Gemisches von 4-Brom-dimethylanilin und Brombenzol mit Hydrazinhydrat bei Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat in 5%iger methylalkoholischer Kalilauge (BUSCH, SCHMIDT, *B.* **62**, 2620). — Blättchen (aus Alkohol oder Äther). F: 126° (V.), 123° (BELL, KEN.). Leicht löslich in Äther, Benzol und Alkohol (BA.). — Liefert mit Brom in Eisessig 3(?)-Brom-4-dimethylamino-diphenyl (KENYON, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 3052). Gibt bei der Behandlung mit Natriumnitrit und Salzsäure bei —5° 3-Nitro-4-dimethylamino-diphenyl (BA., T., *An. Soc. españ.* **19**, 300; *Chem. Abstr.* **16** [1922], 2135; vgl. V.). Bei der Einw. von Natriumnitrit und Eisessig (BELL, KEN., *Soc.* **1926**, 2710) oder von Salpetersäure (D: 1,52) und Eisessig (BA., T.) erhält man je nach den Bedingungen wechselnde Mengen 3-Nitro-4-dimethylamino-diphenyl und 3.5-Dinitro-4-methylnitrosamino-diphenyl. Liefert bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure geringe Mengen von 2.4′(?)-Dinitro-4-dimethylamino-diphenyl und eine Verbindung $C_{14}H_{17}O_5N_3S$ (s. u.) (BELL, KEN., *Soc.* **1926**, 2711).

Verbindung $C_{14}H_{17}O_5N_3S$. *B.* s. im vorangehenden Abschnitt. — Orangefarbene Tafeln (aus Alkohol). F: 215—217° (BELL, KENYON, *Soc.* **1926**, 2711). Unlöslich in Benzol. — Entwickelt beim Erhitzen mit verd. Alkalilauge Ammoniak. Gibt bei der Einw. von warmer verdünnter Salzsäure ein in farblosen Nadeln krystallisierendes, explosives Produkt, das bis 300° noch nicht schmilzt.

Trimethyl-p-diphenylyl-ammoniumhydroxyd, Diphenyl-4-trimethylammoniumhydroxyd $C_{15}H_{19}ON = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Amino-diphenyl mit überschüssigem Dimethylsulfat in Kaliumcarbonat-Lösung (VORLÄNDER, *B.* 58, 1909) oder in Natronlauge (BELL, KENYON, *Soc.* **1926**, 2709). Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 4-Amino-diphenyl mit Methyljodid und Methylalkohol (BANÚS, *An. Soc. españ.* **12** [1914], 170; vgl. a. BELL, K., *Soc.* **1926**, 2710). — Beim Erhitzen des Jodids im Vakuum entsteht 4-Dimethylamino-diphenyl (BA.). Das Nitrat liefert mit rauchender Salpetersäure (D: 1,51) unterhalb 70° Trimethyl-[4′-nitro-p-diphenylyl]-ammoniumnitrat (V.). — Chlorid. F: 205—208° (Zers.) (GROENEWOUD, ROBINSON, *Soc.* **1934**, 1696). Schwach hygroskopisch (GR., R.). Leicht löslich in Wasser (V.). Beständig gegen Alkalien (GR., R.). — Bromid $C_{15}H_{18}N\cdot Br$. Blättchen (aus heißem Wasser oder Alkohol). Sintert bei 210° und schmilzt bei 222° (Zers.) (V.; BELL, K.). — Perbromid $C_{15}H_{18}N\cdot Br_3$. Goldgelbe Blättchen (aus bromhaltigem Alkohol). F: ca. 188° (Zers.). Liefert bei längerem Kochen mit Wasser das Bromid (V.). — Jodid $C_{15}H_{18}N\cdot I$. Blättchen (aus Wasser). F: 219° (Zers.) (BA.), 218° (Zers.) (BELL, K.). Sehr schwer löslich in kaltem, schwer in heißem Wasser (BA.). — Perchlorat. Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 300°, verpufft bei raschem Erhitzen (V.). — Nitrat $C_{15}H_{18}N\cdot NO_3$. Blättchen oder Tafeln (aus Wasser oder Alkohol). Sintert bei 230° und schmilzt bei ca. 255° (Zers.) (V.). — Pikrat $C_{15}H_{18}N\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$ Tafeln (aus Alkohol). F: 153° (GROENEWOUD, ROBINSON, *Soc.* **1934**, 1696).

4-Anilino-diphenyl, Phenyl-p-diphenylyl-amin, Phenylbiphenylamin $C_{18}H_{15}N = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Verseifung von 4-Acetylanilino-diphenyl mit heißer alkoholischer Kalilauge (PICCARD, *Helv.* 7, 796; *Am. Soc.* 48, 2880). — Krystalle (aus Alkohol). F: 112°.

4-[2.4-Dinitro-anilino]-diphenyl, [2.4-Dinitro-phenyl]-p-diphenylyl-amin $C_{18}H_{13}O_4N_3 = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Durch Erwärmen von 4-Amino-diphenyl mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und Natriumacetat in Alkohol (BANÚS, GUITERAS, *An. Soc. españ.* **20**, 479; *C.* **1923** III, 1157). — Orangefarbene Nadeln (aus Essigsäure), rote Krystalle (aus Alkohol). F: 147°. Die orangefarbene Modifikation geht zwischen 95—105° in die rote über. — Gibt beim Erhitzen mit Natriumsulfid in verd. Alkohol [4-Nitro-2-amino-phenyl]-p-diphenylyl-amin.

4-Diphenylamino-diphenyl, Diphenyl-p-diphenylyl-amin, Diphenylbiphenylamin $C_{24}H_{19}N = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Diphenylamin mit 4-Jod-diphenyl in Gegenwart von Kaliumcarbonat und wenig Kupferpulver in Nitrobenzol auf ca. 230° (PICCARD, DE MONTMOLLIN, *Helv.* **6**, 1016). Aus 4-Amino-diphenyl und Jodbenzol bei Gegenwart von Kaliumcarbonat und Kupferpulver in Nitrobenzol bei 230—250° (P., *Helv.* 7, 796; *Am. Soc.* **48**, 2880). — Krystalle (aus Eisessig). F: 114° (P., DE M.). Leicht löslich in der Kälte in Benzol, Chloroform und Äther, löslich in der Wärme in Aceton, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol; löst sich bei ca. 20° in 80 Tln. Eisessig mit leicht grüner Färbung (P., DE M.). — Liefert bei der Oxydation mit Natriumdichromat in Eisessig und folgender Reduktion mit Zinkstaub

N.N'-Diphenyl-N.N'-bis-p-diphenylyl-benzidin (Syst. Nr. 1786) (P., DE M.; P., *Am. Soc.* 48, 2883). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine grünlichblaue Färbung (P., DE M.). Liefert mit Chloranil in Benzol ein gelblichgrünes Produkt; die Farbe verschwindet bei Zusatz von mehr Benzol (P., DE M.).

Bis-p-diphenylyl-amin, Dibiphenylamin $C_{24}H_{19}N = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C_6H_5$ (E I 546). *B.* Neben Tris-p-diphenylyl-amin beim Kochen von 4-Amino-diphenyl mit 4-Jod-diphenyl in Gegenwart von Kaliumcarbonat, Kupferpulver, Jod und Kaliumjodid in Nitrobenzol (BÜLOW, *B.* **57**, 1434). — Leichter löslich in Aceton als Tris-p-diphenylyl-amin. Liefert beim Behandeln mit Natriumdichromat in Eisessig + konz. Schwefelsäure unter Kühlung und folgendem Schütteln mit Zinkstaub Bis-p-diphenylylamino-quaterphenyl (Syst. Nr. 1795) und 2.6.9.10-Tetrakis-p-diphenylyl-9.10-dihydro-phenazin (Syst. Nr. 3494).

Phenyl-bis-p-diphenylyl-amin, Phenyldibiphenylamin $C_{30}H_{23}N = (C_6H_5\cdot C_6H_4)_2N\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Bis-p-diphenylyl-amin und Jodbenzol in Gegenwart von Kaliumcarbonat und wenig Kupferpulver in Nitrobenzol auf 230° (PICCARD, *Helv.* 7, 795; *Am. Soc.* 48, 2881). In geringer Menge analog aus 4-Jod-diphenyl und Anilin (P.). — Krystalle (aus Isoamylalkohol). F: 160°.

Tris-p-diphenylyl-amin, Tribiphenylamin $C_{36}H_{27}N = (C_6H_5\cdot C_6H_4)_3N$. *B.* Neben Bis-p-diphenylyl-amin beim Kochen von 4-Amino-diphenyl mit 4-Jod-diphenyl in Gegenwart von Kaliumcarbonat, Kupferpulver, Jod und Kaliumjodid in Nitrobenzol (BÜLOW, *B.* **57**, **1434**). Beim Erhitzen von Bis-p-diphenylyl-amin mit 4-Jod-diphenyl bei Gegenwart von Kaliumcarbonat und wenig Kupferpulver in Nitrobenzol auf 200—230° (PICCARD, *Am. Soc.* 48, 2881). — Krystalle (aus Benzol). F: 261—262° (B.), 257—259° (korr.) (P.). Sehr leicht löslich in Benzol, Aceton, Nitrobenzol und heißem Eisessig (P.). Die Lösungen fluorescieren stark violett (P.; B.). Löst sich in konz. Schwefelsäure farblos, bei Luftzutritt jedoch mit grüner Farbe (P.; vgl. B.), die bei Zusatz von Natriumnitrit verschwindet (B.). — Gibt beim Behandeln mit Brom ein dunkelgrünes, sehr unbeständiges Produkt (B., *B.* 57, 1433). — Verbindung mit Antimonpentachlorid $C_{36}H_{27}N + SbCl_5$. *B.* Aus den Komponenten in Chloroform + Benzol bei ca. —15° (B., *B.* 57, 1434). Stahlblau glänzende Prismen, die beim Zerreiben ein dunkelgrünes Pulver ergeben. F: 130—131° (Zers.). Löslich in Chloroform mit grüner Farbe. In trocknem Zustand beständig.

4-Benzylidenamino-diphenyl $C_{19}H_{15}N = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Amino-diphenyl und Benzaldehyd in siedendem Alkohol (BELL, KENYON, *Soc.* **1926**, 2707). — Tafeln. F: 148°. — Liefert bei Einw. von Salpeterschwefelsäure 4'-Nitro-4-amino-diphenyl.

Benzaldoxim-N-p-diphenylyläther, N-p-Diphenylyl-isobenzaldoxim, α-Phenyl-N-xenyl-nitron $C_{19}H_{15}ON = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot N(:O):CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-Diphenylyl-hydroxylamin (Syst. Nr. 1935) und Benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer oder essigsaurer Lösung (GILMAN, KIRBY, *Am. Soc.* 48, 2193). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 174—175° (unkorr.). — Wird durch verd. Mineralsäuren unter Abspaltung von Benzaldehyd hydrolysiert.

4-Fluorenylidenamino-diphenyl, Fluorenon-p-diphenylylimid $C_{25}H_{17}N =$ $C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot N:C\langle{C_6H_4 \atop C_6H_4}$. *B.* Beim Erhitzen von Fluorenon-anil mit 4-Amino-diphenyl unter 14 mm Druck auf 180—190° (REDDELIEN, *B.* 54, 3125). — Goldgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 186°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Äther, schwer in Alkohol, sehr schwer in Ligroin. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — Wird durch heiße wäßrige Salzsäure in Fluorenon und 4-Amino-diphenyl gespalten.

Benzochinon-(1.4)-bis-p-diphenylylimid, Dibiphenylchinondiimin $C_{30}H_{22}N_2 = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot N:C_6H_4:N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Oxydation von N.N'-Bis-p-diphenylyl-p-phenylendiamin mit Natriumdichromat in Eisessig bei Gegenwart von Kaliumcarbonat (PICCARD, ABOUCHY, *Helv.* 7, 78). — Rote amorphe Masse. F: 266°. Löst sich in Benzol mit roter, in Eisessig mit bräunlichroter und in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe.

4-Acetamino-diphenyl $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 1319). *B.* Bei 1-stdg. Kochen von 4-Amino-diphenyl mit Eisessig und Acetanhydrid (BANÚS, TOMÁS, *An. Soc. españ.* **19**, 309; *C.* **1928** III, 1220). — F: 172° (SCHAARSCHMIDT, RAECK, *B.* 58, 352). — 4-Acetamino-diphenyl gibt bei Einw. von Chlor in Eisessig je nach den Bedingungen 3-Chlor-4-acetamino-diphenyl (S. 757) (SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1926**, 559; BELL, KENYON, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1247) oder 3.5.4'-Trichlor-4-acetamino-diphenyl (S. 758) (SC., W.). Mit Natriumhypochlorit in Natriumdicarbonat-Lösung erhält man 4-Acetylchloramino-diphenyl (S. 756) (SC., W., *Soc.* **1926**, 559; BELL, K., R., *Soc.* **1926**, 1246). Bei der Bromierung in Eisessig erhält man je nach den Bedingungen 3-Brom-4-acetamino-diphenyl (S. 758), 4'-Brom-4-acetamino-diphenyl (S. 758), 3.4'-Dibrom-4-acetamino-diphenyl (S. 759) oder 3.5.4'-Tribrom-4-amino-diphenyl (S. 759) (SC., W., *Soc.* **1926**, 560; K., R., *Soc.* **1926**, 3051; CASE, SLOVITER, *Am. Soc.* **59** [1937], 2381). Liefert beim Behandeln mit Methyljodid und Natrium in Xylol und folgenden Erhitzen mit alkoh. Kalilauge 4-Methylamino-diphenyl (BELL, K., R., *Soc.* **1926**, 1245).

4-Methylacetylamino-diphenyl $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. F: 118—119° (BELL, KENYON, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1245). Sehr leicht löslich in Alkohol; scheidet sich aus verd. Alkohol gallertartig aus.

4-Acetylanilino-diphenyl $C_{20}H_{17}ON = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Acetanilid mit 4-Jod-diphenyl oder von 4-Acetamino-diphenyl mit Jodbenzol jeweils bei Gegenwart von Kaliumcarbonat und wenig Kupferpulver in Nitrobenzol auf 230—250° (PICCARD, *Helv.* **7**, 796; *Am. Soc.* **48**, 2880). — Krystalle (aus Alkohol). F: 110°.

4-Diacetylamino-diphenyl $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$ (H 1319). *B.* Durch Kochen von 4-Acetamino-diphenyl mit Acetanhydrid und Natriumacetat (SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1927**, 1139). — Nadeln (aus Petroläther). F: 121° (korr.). — Wird durch überschüssiges Brom bei Gegenwart von Natriumacetat und etwas Pyridin völlig zersetzt. Liefert bei Behandlung mit Salpetersäure (D: 1,4) bei 0° 3-Nitro-4-acetamino-diphenyl und 3.4'-Dinitro-4-acetamino-diphenyl.

4-[Thio-n-valerylamino]-diphenyl $C_{17}H_{19}NS = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Diphenylylsenföl und überschüssigem Butylmagnesiumbromid in Äther (WORRALL, *Am. Soc.* **47**, 2975). — Nadeln. F: 147—148°.

N-p-Diphenylyl-glycin-bis-p-diphenylylamidin $C_{38}H_{31}N_3 =$ $\begin{matrix}C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot NH\\ C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot N\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Amino-diphenyl mit Trichloräthylen in 15%iger Natronlauge in einer Stickstoff-Atmosphäre auf dem Wasserbad (RUGGLI, MARSZAK, *Helv.* **11**, 195). — Krystalle (aus Essigester). F: 189—190°. Löslich in heißem Chloroform, Benzol und Essigester, schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Ligroin. Löslich in verd. Säuren.

p-Toluolsulfonsäure-[diphenylyl-(4)-amid], 4-p-Toluolsulfonylamino-diphenyl $C_{19}H_{17}O_2NS = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von p-Toluolsulfochlorid auf 4-Amino-diphenyl in Pyridin (BELL, KENYON, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1246). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160°. — Beim Erwärmen mit Brom in Eisessig entsteht 3-Brom-4-p-toluolsulfonylamino-diphenyl (BELL, *Soc.* **1928**, 2775). Liefert beim Erwärmen mit wäßr. Salpetersäure 3-Nitro-4-p-toluolsulfonylamino-diphenyl (BELL, K., *Soc.* **1926**, 2708), mit rauchender Salpetersäure in Eisessig auf 80° 3.5-Dinitro-4-p-toluolsulfonylamino-diphenyl (BELL).

4-p-Toluolsulfonylmethylamino-diphenyl $C_{20}H_{19}O_2NS = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von p-Toluolsulfochlorid auf 4-Methylamino-diphenyl in Pyridin (BELL, KENYON, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1245). Durch Behandeln von p-Toluolsulfonsäure-[diphenylyl-(4)-amid] (s. o.) mit Dimethylsulfat und Natronlauge (BELL, K., R., *Soc.* **1926**, 1246). — Nadeln (aus Alkohol). F: 128° (BELL, K., R.). — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig bei 70—75° 3-Nitro-4-p-toluolsulfonylmethylamino-diphenyl (S. 760) und andere Produkte (BELL, R., *Soc.* **1927**, 1129).

4-Acetylchloramino-diphenyl $C_{14}H_{12}ONCl = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot NCl\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 4-Acetamino-diphenyl mit Natriumhypochlorit und Alkalidicarbonat-Lösung (SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1926**, 559; BELL, KENYON, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1246). — Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff), F: 129,5° (korr.) (SC., W.); Tafeln (aus Chloroform + Petroläther), F: 127° (bei raschem Erhitzen) (B., K., R.). — Verändert sich beim Erhitzen auf 160° (B., K., R.). Gibt beim Behandeln mit Eisessig bei 80° (B., K., R.) oder mit wenig Eisessig in heißem Alkohol (SC., W.) 3-Chlor-4-acetamino-diphenyl (S. 757).

4-Methylnitrosamino-diphenyl $C_{13}H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot NO$. *B.* Beim Behandeln von 4-Methylamino-diphenyl mit Natriumnitrit in Eisessig, neben N-Methyl-4.4'-diphenyl-diazoaminobenzol (Syst. Nr. 2232) (BELL, KENYON, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1245). — Krystalle (aus Alkohol). F: 116° (B., K., R.). — Wird bei Einw. von alkoh. Salzsäure teilweise in 4-Methylamino-diphenyl übergeführt (B., K., R.). Gibt beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure in warmem Eisessig 3.5-Dinitro-4-methylnitrosamino-diphenyl (BELL, KENYON, *Soc.* **1926**, 2710).

2-Fluor-4-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{12}ONF$, Formel I. *B.* Aus 2-Fluor-4-nitro-diphenyl durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure und Behandeln des schwer löslichen 2-Fluor-4-amino-diphenyl-hydrochlorids mit Acetanhydrid (VAN HOVE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **8**, 524; *C.* **1923 I**, 312). — Prismen (aus Wasser). F: 155°. — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure Benzoesäure.

2'-Fluor-4-amino-diphenyl $C_{12}H_{10}NF = C_6H_4F\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 2'-Fluor-4-nitro-diphenyl mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (VAN HOVE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **8**, 526; *C.* **1923 I**, 312). — Krystalle. F: 36°. Kp_{25}: 199—201°. — Hydrochlorid. Schmilzt und sublimiert oberhalb 250°. Löst sich in Wasser zu ca. 1%. — Sulfat. Sehr schwer löslich in heißem Wasser.

2'-Fluor-4-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{12}ONF = C_6H_4F \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 147—148° (VAN HOVE, *Bl. Acad. Belgique* [5] 8, 526; *C.* **1923** I, 313).

4'-Fluor-4-amino-diphenyl $C_{12}H_{10}NF = C_6H_4F \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Analog 2'-Fluor-4-amino-diphenyl (VAN HOVE, *Bl. Acad. Belgique* [5] 8, 518; *C.* **1923** I, 312). — Blättchen (aus Alkohol). F: 120°. Sehr leicht löslich in Äther, ziemlich leicht in heißem Alkohol. — Hydrochlorid. Blättchen. Sublimierbar. Löst sich zu ca. 0,15% in kaltem Wasser, zu ca. 1% in siedendem Wasser. — Sulfat. Krystalle. 100 g gesättigte wäßrige Lösung enthalten bei Raumtemperatur 0,02 g Sulfat; fast unlöslich in siedendem Wasser. — Oxalat. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser.

4'-Fluor-4-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{12}ONF = C_6H_4F \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol oder Chloroform). F: 205—205,5° (VAN HOVE, *Bl. Acad. Belgique* [5] 8, 519; *C.* **1923** I, 312).

I. (F) $\cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ II. (Cl) $\cdot NH_2$ III. Cl· S S·Cl N

3-Chlor-4-amino-diphenyl $C_{12}H_{10}NCl$, Formel II. *B.* Durch Hydrolyse von 3-Chlor-4-acetamino-diphenyl mit 10%iger alkoholischer Salzsäure (SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1926**, 559). Bei der Einw. von heißer konzentrierter Salzsäure auf 4-[Diacetylhydroxylamino]-diphenyl (BELL, KENYON, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1244). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 71° (korr.) (Sc., W.), 69° (B., K., R.). — Liefert bei der Einw. von Brom in kaltem Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat 5-Chlor-3-brom-4-amino-diphenyl (Sc., W., *Soc.* **1927**, 1136). — $C_{12}H_{10}NCl$ + HCl. Nadeln. F: 217° (Zers.; korr.) (Sc., W., *Soc.* **1926**, 559).

3-Chlor-4-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{12}ONCl = C_6H_5 \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Acetamino-diphenyl und Chlor in Eisessig (SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1926**, 559; BELL, KENYON, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1247). Aus 4-Acetylchloramino-diphenyl beim Erwärmen mit Eisessig auf 80° (B., K., R.) oder beim Behandeln mit warmem Alkohol und wenig Eisessig (Sc., W., *Soc.* **1926**, 559). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 147° (korr.) (Sc., W., *Soc.* **1926**, 559), 146° (B., K., R., *Soc.* **1926**, 1244, 1247). — Liefert bei aufeinanderfolgender Einw. von unterchloriger Säure und Eisessig geringe Mengen 3.4'-Dichlor-4-acetamino-diphenyl (K., R., *Soc.* **1926**, 3054). Gibt beim Erhitzen mit Brom in Gegenwart von Natriumacetat und Pyridin auf 100° 3-Chlor-4'-brom-4-acetamino-diphenyl (Sc., W., *Soc.* **1927**, 1137). Liefert bei kurzer Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) 3-Chlor-4'-nitro-4-acetamino-diphenyl, bei längerer Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) 5-Chlor-3.4'-dinitro-4-acetamino-diphenyl (Sc., W., *Soc.* **1927**, 1137).

4'-Chlor-4-amino-diphenyl $C_{12}H_{10}NCl = C_6H_4Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (H 1319). *B.* Durch Reduktion von 4'-Chlor-4-nitro-diphenyl mit Eisenpulver bei Gegenwart von Eisenchlorid in siedendem Wasser (LE FÈVRE, TURNER, *Soc.* **1928**, 254). — Das Hydrochlorid gibt mit Dischwefeldichlorid S_2Cl_2 bei 70—100° eine Verbindung der Formel III bzw. IV [1]) (Syst. Nr. 4405) (CASSELLA & Co., D.R.P. 360690; *Frdl.* **14**, 911). Anwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: I. G. Farbenind., D.R.P. 430579; *C.* **1926** II, 2229; *Frdl.* **15**, 548.

4'-Chlor-4-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{12}ONCl = C_6H_4Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 1320). Liefert bei der Einw. von Natriumhypochlorit in Kaliumdicarbonat-Lösung bei 60° 4'-Chlor-4-acetylchloramino-diphenyl (KENYON, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 3053).

IV. Cl· (Cl) S S N V. Cl· (Cl) $\cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ VI. (Cl, Cl) $\cdot NH_2$

4'-Chlor-4-acetylchloramino-diphenyl $C_{14}H_{11}ONCl_2 = C_6H_4Cl \cdot C_6H_4 \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Fast farblose Tafeln (aus Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform + Petroläther). F: 128° (KENYON, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 3053). — Wandelt sich beim Erhitzen über 128° oder beim Lösen in warmem Eisessig in 3.4'-Dichlor-4-acetamino-diphenyl um.

3.4'-Dichlor-4-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{11}ONCl_2$, Formel V. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 184° (KENYON, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 3054). — Liefert bei der Einw. von überschüssigem Natriumhypochlorit in Eisessig 3.5.4'-Trichlor-4-acetamino-diphenyl.

3'.5'-Dichlor-4-amino-diphenyl $C_{12}H_9NCl_2$, Formel VI. *B.* Bei längerem Erwärmen von 3'.5'-Dichlor-4-nitro-diphenyl mit Zinn(II)-chlorid und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (HINKEL, HEY, *Soc.* **1928**, 2790). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 124°.

[1]) Zur Formulierung vgl. die Anm. S. 55.

3'.5'-Dichlor-4-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{11}ONCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 188° (HINKEL, HEY, *Soc.* **1928**, 2790).

3.5.4'-Trichlor-4-amino-diphenyl $C_{12}H_8NCl_3$, Formel VII. *B.* Durch Hydrolyse von 3.5.4'-Trichlor-4-acetamino-diphenyl mit alkoh. Salzsäure (SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1926**, 560). — Nadeln (aus Alkohol). F: 128° (korr.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig 4-Chlor-benzoesäure.

3.5.4'-Trichlor-4-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{10}ONCl_3 = C_6H_4Cl\cdot C_6H_2Cl_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Leiten von Chlor und Kohlendioxyd durch eine Lösung von 4-Acetamino-diphenyl in Eisessig bei möglichst niedriger Temperatur (SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1926**, 560). Bei der Einw. von überschüssigem Natriumhypochlorit auf 3.4'-Dichlor-4-acetamino-diphenyl in Eisessig (KENYON, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 3054). — Nadeln (aus Aceton). F: 236° (korr.) (Sc., W.).

VII. Cl·⟨⟩—⟨⟩·NH₂ (Cl, Cl)   VIII. ⟨⟩—⟨⟩·NH₂ (Br)

3-Brom-4-amino-diphenyl $C_{12}H_{10}NBr$, Formel VIII. *B.* Durch Bromieren von 4-Amino-diphenyl mit N-Brom-acetanilid in Chloroform (KENYON, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 3053). Durch Verseifen von 3-Brom-4-acetamino-diphenyl mit alkoh. Salzsäure oder 65%iger Schwefelsäure (K., R., *Soc.* **1926**, 3052). — Fast farblose Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 66°. — Gibt mit 1 Mol Brom in kaltem Eisessig 3.5-Dibrom-4-amino-diphenyl.

3(?)-Brom-4-dimethylamino-diphenyl $C_{14}H_{14}NBr = C_6H_5\cdot C_6H_3Br\cdot N(CH_3)_2$(?). *B.* Aus 4-Dimethylamino-diphenyl und Brom in Eisessig (KENYON, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 3052). — Tafeln (aus Methanol). F: 82°.

3-Brom-4-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{12}ONBr = C_6H_5\cdot C_6H_3Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. CASE, SLOVITER, *Am. Soc.* **59** [1937], 2382. — *B.* Neben 4'-Brom-4-acetamino-diphenyl beim Behandeln von 4-Acetamino-diphenyl mit Brom in Eisessig bei 30—40° (KENYON, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 3051). — Nadeln (aus Alkohol oder Petroläther). F: 161° (K., R.).

3-Brom-4-p-toluolsulfonylamino-diphenyl $C_{19}H_{16}O_2NBrS = C_6H_5\cdot C_6H_3Br\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 4-p-Toluolsulfonylamino-diphenyl mit Brom in Eisessig (BELL, *Soc.* **1928**, 2778). Aus 3-Brom-4-amino-diphenyl und p-Toluolsulfochlorid in Pyridin (B.). — Prismen (aus Alkohol). F: 119°.

4'-Brom-4-amino-diphenyl $C_{12}H_{10}NBr = C_6H_4Br\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ (H 1320). *B.* Durch Reduktion von 4'-Brom-4-nitro-diphenyl mit Zinn und Salzsäure in Eisessig (BANÚS, MEDRANO, *An. Soc. españ.* **20**, 476; *C.* **1923** III, 1157), mit Zinn(II)-chlorid und konz. Salzsäure in siedendem Alkohol (LE FÈVRE, TURNER, *Soc.* **1926**, 2045) oder mit Eisenpulver bei Gegenwart von Eisenchlorid in siedendem Wasser (LE F., T., *Soc.* **1928**, 254). — F: 142—143° (LE F., T., *Soc.* **1926**, 2045). — Gibt bei der Nitrierung in viel konzentrierter Schwefelsäure 4'-Brom-2-nitro-4-amino-diphenyl (LE F., T., *Soc.* **1926**, 2044).

4'-Brom-4-dimethylamino-diphenyl $C_{14}H_{14}NBr = C_6H_4Br\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Neben Trimethyl-[4'-brom-p-diphenylyl]-ammoniumchlorid (s. u.) beim Erhitzen von 4'-Brom-4-amino-diphenyl mit Methylalkohol und konz. Salzsäure auf 140—150° (BANÚS, MEDRANO, *An. Soc. españ.* **20**, 477; *C.* **1923** III, 1157). Beim Erhitzen von Trimethyl-[4'-brom-p-diphenylyl]-ammoniumchlorid im Vakuum auf etwa 200° (B., M.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 209—211°. — Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in verd. Salzsäure 4'-Brom-3(?)-nitro-4-dimethyl-amino-diphenyl.

Hydroxymethylat, Trimethyl-[4'-brom-p-diphenylyl]-ammoniumhydroxyd $C_{15}H_{18}ONBr = C_6H_4Br\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Chlorid. *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. Krystalle. F: 218° (Zers.) (BANÚS, MEDRANO, *An. Soc. españ.* **20**, 478; *C.* **1923** III, 1157). Leicht löslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in Äther.

4'-Brom-4-[2.4-dinitro-anilino]-diphenyl $C_{18}H_{12}O_4N_3Br = C_6H_4Br\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 4'-Brom-4-amino-diphenyl mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und Natriumacetat in Alkohol (BANÚS, GUITERAS, *An. Soc. españ.* **20**, 481; *C.* **1923** III, 1157). — Hellgelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 204—205°.

4'-Brom-4-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{12}ONBr = C_6H_4Br\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 1320). Liefert bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,5) in heißem Eisessig (BELL, R., *Soc.* **1927**, 1131) oder mit Kaliumnitrat in Eisessig + Acetanhydrid + konz. Schwefelsäure, anfangs bei 0°, zum Schluß bei 50° (LE FÈVRE, TURNER, *Soc.* **1926**, 2045) 4'-Brom-3-nitro-4-acetamino-diphenyl. Wird durch Erhitzen mit 75%iger Schwefelsäure auf 120—130° verseift (KENYON, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 3052).

4'-Brom-4-p-toluolsulfonylamino-diphenyl $C_{19}H_{16}O_2NBrS = C_6H_4Br\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 174° (BELL, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 1131).

5-Chlor-3-brom-4-amino-diphenyl $C_{12}H_9NClBr$, Formel I. *B.* Durch Einw. von Brom auf 3-Chlor-4-amino-diphenyl bei Gegenwart von Natriumacetat in kaltem Eisessig (SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1927**, 1136). — Nadeln (aus Alkohol). F: 107° (korr.). — Gibt beim Kochen mit überschüssigem Brom in Eisessig und folgenden Verseifen mit siedender alkoholischer Salzsäure 5-Chlor-3.4'-dibrom-4-amino-diphenyl. Wird durch Eliminierung der Aminogruppe in 5-Chlor-3-brom-diphenyl übergeführt.

5-Chlor-3-brom-4-benzamino-diphenyl $C_{19}H_{13}ONClBr = C_6H_5 \cdot C_6H_2ClBr \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Methanol). F: 222° (korr.) (SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1927**, 1136).

I. $C_6H_5 \cdot C_6H_2(Br)(Cl) \cdot NH_2$ II. $Br \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(Cl) \cdot NH_2$ III. $C_6H_5 \cdot C_6H_2(Br)(Br) \cdot NH_2$

3-Chlor-4'-brom-4-amino-diphenyl $C_{12}H_9NClBr$, Formel II. *B.* Bei 4-tägigem Kochen von 3-Chlor-4'-brom-4-acetamino-diphenyl mit 20%iger alkoholischer Salzsäure (SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1927**, 1137). — Nadeln (aus Methanol). F: 108° (korr.). — Gibt beim Erwärmen mit Brom in Eisessig 5-Chlor-3.4'-dibrom-4-amino-diphenyl.

3-Chlor-4'-brom-4-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{11}ONClBr = C_6H_4Br \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Chlor-4-acetamino-diphenyl mit Brom in Gegenwart von Natriumacetat in Pyridin auf 100° (SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1927**, 1137). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 185° (korr.). — Gibt bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig 4-Brombenzoesäure.

3.5-Dibrom-4-amino-diphenyl $C_{12}H_9NBr_2$, Formel III. *B.* Bei Einw. der berechneten Menge Brom in kaltem Eisessig auf 4-Amino-diphenyl (SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1926**, 561) oder auf 3-Brom-4-amino-diphenyl (KENYON, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 3052). — Nadeln (aus Alkohol). F: 119° (korr.) (Sc., W.), 118° (K., R.). — Liefert beim Kochen mit 1 Mol Brom in Eisessig 3.5.4'-Tribrom-4-amino-diphenyl (Sc., W.).

3.5-Dibrom-4-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{11}ONBr_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 3.5-Dibrom-4-amino-diphenyl mit Eisessig und Acetanhydrid (KENYON, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 3052). — Nadeln (aus Alkohol). F: 212°. — Liefert bei der Nitrierung 3.5-Dibrom-x-dinitro-4-acetamino-diphenyl.

3.5-Dibrom-4-diacetylamino-diphenyl $C_{16}H_{13}O_2NBr_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3.5-Dibrom-4-amino-diphenyl mit Eisessig und überschüssigem Acetanhydrid (KENYON, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 3052). — Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 184°.

3.4'-Dibrom-4-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{11}ONBr_2$, Formel IV. *B.* Aus 3-Acetoxymercuri-4-acetamino-diphenyl und überschüssigem Brom in Eisessig (BELL, *Soc.* **1928**, 2778). Als Hauptprodukt bei der Einw. von 2 Mol Brom auf 4-Acetamino-diphenyl bei Gegenwart von Natriumacetat in Eisessig, zuletzt auf dem Wasserbad (CASE, SLOVITER, *Am. Soc.* **59** [1937], 2382; vgl. SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1926**, 561). — Nadeln (aus Aceton oder Benzol). F: 197° (korr.) (Sc., W.), 196° (B.). Schwer löslich in Alkohol (B.) und in verd. Essigsäure (Sc., W.). — Wird nach Verseifen mit alkoh. Bromwasserstoffsäure durch Brom in Eisessig in 3.5.4'-Tribrom-4-amino-diphenyl übergeführt (Sc., W.).

IV. $Br \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(Br) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ V. $Br \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_2(Br)(Cl) \cdot NH_2$ VI. $C_6H_5 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH_2$

5-Chlor-3.4'-dibrom-4-amino-diphenyl $C_{12}H_8NClBr_2$, Formel V. *B.* Durch Kochen von 5-Chlor-3-brom-4-amino-diphenyl mit überschüssigem Brom in Eisessig und Verseifen des Reaktionsprodukts mit siedender alkoholischer Salzsäure (SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1927**, 1136). Durch Erwärmen von 3-Chlor-4'-brom-4-amino-diphenyl mit Brom in Eisessig (Sc., W., *Soc.* **1927**, 1137). — Nadeln (aus Alkohol). F: 129° (korr.).

5-Chlor-3.4'-dibrom-4-diacetylamino-diphenyl $C_{16}H_{12}O_2NClBr_2 = C_6H_4Br \cdot C_6H_2ClBr \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von 5-Chlor-3.4'-dibrom-4-amino-diphenyl mit Eisessig und Acetanhydrid (SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1927**, 1137). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 147° (korr.).

3.5.4'-Tribrom-4-amino-diphenyl $C_{12}H_8NBr_3 = C_6H_4Br \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Brom in siedendem Eisessig auf 4-Acetamino-diphenyl (SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1926**, 561; CASE, SLOVITER, *Am. Soc.* **59** [1937], 2382) oder auf 3.5-Dibrom-4-amino-diphenyl

(Sc., W.). Durch Hydrolyse von 3.4′-Dibrom-4-acetamino-diphenyl mit alkoh. Bromwasserstoffsäure und folgende Bromierung in Eisessig (Sc., W.). — Nadeln (aus verd. Aceton). F: 149° (korr.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig 4-Brom-benzoesäure.

3.5.4′-Tribrom-4-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{10}ONBr_3 = C_6H_4Br \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln (aus Aceton). F: 256° (korr.) (SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1926**, 562).

3-Nitro-4-amino-diphenyl $C_{12}H_{10}O_2N_2$, Formel VI auf S. 759 (H 1320). *B.* Durch Erhitzen von 3-Nitro-4-p-toluolsulfonylamino-diphenyl mit 75%iger Schwefelsäure auf 100° (BELL, KENYON, *Soc.* **1926**, 2708). — F: 168—170° (BANÚS, TOMÁS, *An. Soc. españ.* **19**, 309; *C.* **1923** III, 1220). — Wird durch Aluminiumamalgam in feuchtem Äther zu 3.4-Diamino-diphenyl reduziert (BE., K., *Soc.* **1926**, 2708). Liefert bei der Einw. von 1 Mol Brom in Eisessig oder Chloroform bei 30—40° 5-Brom-3-nitro-4-amino-diphenyl und höherbromierte Produkte (SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1927**, 1138).

3-Nitro-4-methylamino-diphenyl $C_{13}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Produkten bei längerem Erhitzen von 3-Nitro-4-amino-diphenyl mit Methyljodid in Methylalkohol im Rohr auf 140—150° (BANÚS, TOMÁS, *An. Soc. españ.* **19**, 311; *C.* **1923** III, 1220). Beim Behandeln von 3-Nitro-4-dimethylamino-diphenyl mit Kaliumpermanganat in verd. Essigsäure (BA., T., *An. Soc. españ.* **19**, 307). Durch Verseifen von 3-Nitro-4-p-toluolsulfonylmethylamino-diphenyl mit Schwefelsäure (BELL, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 1129). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 112—113° (BA., T.), 112° (BELL, R.). — Liefert mit Natriumnitrit in Eisessig 3-Nitro-4-methylnitrosamino-diphenyl (BELL, R.).

3-Nitro-4-dimethylamino-diphenyl $C_{14}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von 4-Dimethylamino-diphenyl mit überschüssigem Natriumnitrit in Eisessig (BELL, KENYON, *Soc.* **1926**, 2710; vgl. VORLÄNDER, *B.* **58**, 1909) oder mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure bei —5° (BANÚS, TOMÁS, *An. Soc. españ.* **19**, 300; *Chem. Abstr.* **16** [1922], 2135) oder mit Salpetersäure (D: 1,52) und Eisessig (BA., ME.). — Rote Krystalle (aus Methanol). F: 74° (B., K.), 84° (V.). — Liefert bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in feuchtem Äther 3-Amino-4-dimethylamino-diphenyl (BELL, K.). Gibt bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure 3.4′-Dinitro-4-dimethylamino-diphenyl (BELL, K.), beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure in Eisessig 3.5-Dinitro-4-methylnitrosamino-diphenyl und geringe Mengen eines schwer löslichen Produkts vom Schmelzpunkt 290—292° (BELL, K.).

3-Nitro-4-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 1320). *B.* Neben 3.4′-Dinitro-4-acetamino-diphenyl beim Behandeln von 4-Diacetylamino-diphenyl mit Salpetersäure (D: 1,4) bei 0° (SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1927**, 1140). — F: 132° (Sc., W.). — Bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in feuchtem Äther entsteht 3-Amino-4-acetamino-diphenyl (BELL, KENYON, *Soc.* **1926**, 2708). Gibt mit Chlor in siedendem Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat 4′-Chlor-3-nitro-4-acetamino-diphenyl (Sc., W., *Soc.* **1927**, 1138). Die Umsetzung mit Brom auf dem Wasserbad führt bei 8-stdg. Erhitzen in Gegenwart von Natriumacetat und Pyridin zu 4′-Brom-3-nitro-4-acetamino-diphenyl (Sc., W.), bei 10-stdg. Erhitzen in Eisessig bei Gegenwart von Eisenchlorid zu 5-Brom-3-nitro-4-amino-diphenyl, 5.4′-Dibrom-3-nitro-4-amino-diphenyl und sehr geringen Mengen einer Verbindung vom Schmelzpunkt 210—213° (BELL, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 1130; BELL, *Soc.* **1931**, 2227; vgl. HINKEL, HEY, *Soc.* **1928**, 1839); geringe Mengen 5.4′-Dibrom-3-nitro-4-amino-diphenyl entstehen auch bei tagelangem Kochen mit überschüssigem Brom in Eisessig (Sc., W.). Liefert bei Einw. von Salpeterschwefelsäure und Eisessig bei 0° 3.4′-Dinitro-4-acetamino-diphenyl (Sc., W.).

3-Nitro-4-methylacetylamino-diphenyl $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Nitro-4-methylamino-diphenyl und Acetanhydrid auf dem Wasserbad (BELL, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 1130). — Blaßgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 89°.

3-Nitro-4-benzamino-diphenyl $C_{19}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 1321). Liefert bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in feuchtem Äther 3-Amino-4-benzamino-diphenyl (BELL, KENYON, *Soc.* **1926**, 2709).

3-Nitro-4-p-toluolsulfonylamino-diphenyl $C_{19}H_{16}O_4N_2S = C_6H_5 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch längeres Erwärmen von 4-p-Toluolsulfonylamino-diphenyl mit sehr verdünnter Salpetersäure (BELL, KENYON, *Soc.* **1926**, 2708). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 118° (unscharf).

3-Nitro-4-p-toluolsulfonylmethylamino-diphenyl $C_{20}H_{18}O_4N_2S = C_6H_5 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Als Hauptprodukt bei der Nitrierung von 4-p-Toluolsulfonylmethylamino-diphenyl mit Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig bei 70—75° (BELL, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 1129). Durch Methylierung von 3-Nitro-4-p-toluolsulfonylamino-diphenyl (B., R.). — Nadeln (aus Eisessig). F: 157°. — Liefert bei der Verseifung mit Schwefelsäure 3-Nitro-4-methylamino-diphenyl.

3-Nitro-4-methylnitrosamino-diphenyl $C_{13}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(NO) \cdot CH_3$. *B.* Bei Einw. von Natriumnitrit auf 3-Nitro-4-methylamino-diphenyl in Eisessig (BELL, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 1130). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 87°. — Liefert bei der Nitrierung 3.5-Dinitro-4-methylnitrosamino-diphenyl.

2′-Nitro-4-dimethylamino-diphenyl $C_{14}H_{14}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 2′-Nitro-4-amino-diphenyl und Dimethylsulfat in Natronlauge (BELL, KENYON, *Soc.* **1926**, 2707). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 100°.

4′-Nitro-4-amino-diphenyl $C_{12}H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (H 1321). *B.* Bei Einw. von Salpeterschwefelsäure auf 4-Benzylidenamino-diphenyl (BELL, KENYON, *Soc.* **1926**, 2708). — Krystalle (aus Alkohol). F: 200° (B., K.). — Liefert beim Erwärmen mit Brom und Eisessig 3.5(?)-Dibrom-4′-nitro-4-acetamino-diphenyl (K., ROBINSON, *Soc.* **1926**, 3053).

4′-Nitro-4-dimethylamino-diphenyl $C_{14}H_{14}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von 4′-Nitro-4-amino-diphenyl mit Dimethylsulfat in warmer 12%iger Kalilauge (VORLÄNDER, *B.* **58**, 1911). In geringer Menge beim Erhitzen von Trimethyl-[4′-nitro-p-diphenylyl]-ammoniumbromid auf 240—260° (V.). — Gelbrote Blättchen (aus Alkohol). F: ca. 244°. Löslich in organischen Lösungsmitteln. Die Lösungen in verd. Mineralsäuren sind fast farblos. — Liefert mit Nitrit in saurer Lösung 3.4′-Dinitro-4-dimethylamino-diphenyl.

Hydroxymethylat, Trimethyl-[4′-nitro-p-diphenylyl]-ammoniumhydroxyd $C_{15}H_{18}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Nitrat entsteht in mäßiger Ausbeute bei der Einw. von rauchender Salpetersäure (D: 1,51) auf Trimethyl-p-diphenylyl-ammoniumnitrat unterhalb 70° (VORLÄNDER, *B.* **58**, 1910). — Das Bromid liefert beim Erhitzen auf 240—260° 4′-Nitro-4-dimethylamino-diphenyl. — Bromid $C_{15}H_{17}O_2N_2 \cdot Br$. Krystalle. Sintert bei ca. 165° und schmilzt bei ca. 243° (Zers.). — Perbromid $C_{15}H_{17}O_2N_2 \cdot Br_3$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: ca. 198° (Zers.). — Jodid $C_{15}H_{17}O_2N_2 \cdot I$. Blättchen, die sich beim Trocknen gelb färben. F: ca. 246° (Zers.). — Nitrat $C_{15}H_{17}O_2N_2 \cdot NO_3$. Prismen (aus Alkohol oder Wasser). Färbt sich unter Sintern bei 212° rot und schmilzt bei ca. 235° (Zers.). — Pikrat. Gelbe Prismen. Zersetzt sich bei ca. 200°.

4′-Chlor-3-nitro-4-amino-diphenyl $C_{12}H_9O_2N_2Cl$, Formel I. *B.* Durch Verseifen von 4′-Chlor-3-nitro-4-acetamino-diphenyl mit siedender 20%iger alkoholischer Salzsäure (SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1927**, 1138). — Rote Nadeln (aus verd. Aceton). F: 174° (korr.).

4′-Chlor-3-nitro-4-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{11}O_3N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Nitro-4-acetamino-diphenyl und Chlor bei Gegenwart von Natriumacetat in siedendem Eisessig (SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1927**, 1138). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 199° (korr.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig 4-Chlor-benzoesäure.

NO_2 | Cl | NO_2
Cl·⟨⟩—⟨⟩·NH_2 | O_2N·⟨⟩—⟨⟩·NH·CO·CH_3 | Br·⟨⟩—⟨⟩·NH_2
I. | II. | III.

3-Chlor-4′-nitro-4-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{11}O_3N_2Cl$, Formel II. *B.* Bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) auf 3-Chlor-4-acetamino-diphenyl (SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1927**, 1137). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 220,5° (korr.). — Gibt bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig 4-Nitro-benzoesäure.

4′-Brom-2-nitro-4-amino-diphenyl $C_{12}H_9O_2N_2Br$, Formel III. *B.* Durch Nitrierung von 4′-Brom-4-amino-diphenyl in viel konzentrierter Schwefelsäure (LE FÈVRE, TURNER, *Soc.* **1926**, 2044). — Nicht ganz rein erhalten. Gelb. F: ca. 180°.

4′-Brom-2-nitro-4-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{11}O_3N_2Br = C_6H_4Br \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. F: ca. 151° (LE FÈVRE, TURNER, *Soc.* **1926**, 2044).

5-Brom-3-nitro-4-amino-diphenyl $C_{12}H_9O_2N_2Br$, Formel IV auf S. 762. *B.* Neben höher bromierten Produkten bei der Einw. von 1 Mol Brom auf 3-Nitro-4-amino-diphenyl in Eisessig oder in Chloroform bei 30—40° (SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1927**, 1138). Neben 5.4′-Dibrom-3-nitro-4-amino-diphenyl bei 10-stdg. Erhitzen von 3-Nitro-4-acetamino-diphenyl mit Brom, Eisenchlorid und Eisessig auf dem Wasserbad (BELL, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 1130; BELL, *Soc.* **1931**, 2227). — Dunkelorangefarbene Nadeln (aus Methanol). F: 100° (HINKEL, HEY, *Soc.* **1928**, 1839). — Gibt beim Erhitzen mit überschüssigem Brom in Eisessig auf 100° (SC., W.; HI., HEY, *Soc.* **1928**, 1838) oder bei der Einw. von Natriumnitrit und Bromwasserstoffsäure (HI., HEY) 5.4′-Dibrom-3-nitro-4-amino-diphenyl. Wird durch Acetanhydrid nur bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure acetyliert (BELL).

5-Brom-3-nitro-4-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{11}O_3N_2Br = C_6H_5 \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Eisessig). F: 223° (BELL, *Soc.* **1931**, 2227).

4'-Brom-3-nitro-4-amino-diphenyl $C_{12}H_9O_2N_2Br$, Formel V. *B.* Durch Verseifen von 4'-Brom-3-nitro-4-acetamino-diphenyl mit 20%iger alkoholischer Bromwasserstoffsäure (SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1927**, 1139) oder mit 50%iger Schwefelsäure bei 140° (LE FÈVRE, TURNER, *Soc.* **1926**, 2045, 2046). — Rote Nadeln (aus verd. Aceton). F: 175° (korr.) (Sc., W.), 174—175° (LE F., T.).

4'-Brom-3(?)-nitro-4-dimethylamino-diphenyl[1]) $C_{14}H_{13}O_2N_2Br = C_6H_4Br\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von 4'-Brom-4-dimethylamino-diphenyl mit Natriumnitrit in verd. Salzsäure (BANÚS, MEDRANO, *An. Soc. españ.* **20**, 478; *C.* **1923** III, 1157). — Orangegelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 107°.

IV. (NO₂-, Br-substituiertes Diphenyl) $\cdot NH_2$ V. $Br\cdot$ … $\cdot NH_2$ (NO₂) VI. $Br\cdot$ … $\cdot NH_2$ (NO₂, Br)

4'-Brom-3-nitro-4-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{11}O_3N_2Br = C_6H_4Br\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4'-Brom-4-acetamino-diphenyl durch Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,5) in heißem Eisessig (BELL, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 1131) oder mit Kaliumnitrat in Eisessig + Acetanhydrid + konz. Schwefelsäure, anfangs bei 0°, zum Schluß bei 50° (LE FÈVRE, TURNER, *Soc.* **1926**, 2045). Durch Erhitzen von 3-Nitro-4-acetamino-diphenyl mit Brom bei Gegenwart von Natriumacetat und Pyridin auf 100° (SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1927**, 1139). — Gelbe Tafeln (aus Aceton oder Eisessig). F: 207—208° (korr.) (Sc., W.), 199—200° (LE F., T.). — Gibt bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig 4-Brom-benzoesäure (Sc., W.). Liefert beim Erwärmen mit Brom, Eisenchlorid und Eisessig 5.4'-Dibrom-3-nitro-4-amino-diphenyl (B., R.).

5.4'-Dibrom-3-nitro-4-amino-diphenyl $C_{12}H_8O_2N_2Br_2$, Formel VI. *B.* Neben 5-Brom-3-nitro-4-amino-diphenyl bei 10-stdg. Erhitzen von 3-Nitro-4-acetamino-diphenyl mit Brom, Eisenchlorid und Eisessig auf dem Wasserbad (BELL, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 1130; BELL, *Soc.* **1931**, 2227). Aus 5-Brom-3-nitro-4-amino-diphenyl beim Erhitzen mit überschüssigem Brom und Eisessig auf 100° (Sc., W.) oder beim Behandeln mit Natriumnitrit und Bromwasserstoffsäure (HINKEL, HEY, *Soc.* **1928**, 1838). Beim Erwärmen von 4'-Brom-3-nitro-4-acetamino-diphenyl mit Brom, Eisenchlorid und Eisessig (BELL, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 1131). — Gelblichrote Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 158° (Sc., W.), 154° (HI., HEY). — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig 4-Brom-benzoesäure (Sc., W.). Bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ entsteht 5.4'-Dibrom-3.4-diamino-diphenyl (HI., HEY, *Soc.* **1928**, 1840). Wird durch Acetanhydrid nur bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure acetyliert (BELL).

5.4'-Dibrom-3-nitro-4-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{10}O_3N_2Br_2 = C_6H_4Br\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Eisessig). F: 251° (BELL, *Soc.* **1931**, 2227).

3.5(?)-Dibrom-4'-nitro-4-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{10}O_3N_2Br_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_2Br_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$(?). *B.* Beim Erwärmen von 4'-Nitro-4-amino-diphenyl mit Brom und Eisessig (KENYON, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 3053). — Blaßgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 184°.

3.5(?)-Dibrom-4'-nitro-4-diacetylamino-diphenyl $C_{16}H_{12}O_4N_2Br_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_2Br_2\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 3.5(?)-Dibrom-4'-nitro-4-acetamino-diphenyl mit Acetanhydrid (KENYON, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 3053). — Nadeln (aus Eisessig). F: 228°.

3.5-Dinitro-4-amino-diphenyl $C_{12}H_9O_4N_3$, Formel VII. *B.* Durch Verseifen von 3.5-Dinitro-4-p-toluolsulfonylamino-diphenyl mit konz. Schwefelsäure (BELL, *Soc.* **1928**, 2775). — Orangerote Nadeln (aus Benzol). F: 177°. — Wird durch Acetanhydrid nur in Gegenwart von Schwefelsäure acetyliert.

VII. … $\cdot NH_2$ (NO_2, NO_2) VIII. $O_2N\cdot$ … $\cdot NH_2$ (NO_2) IX. $Cl\cdot$ … $\cdot NH_2$ (NO_2, NO_2)

3.5-Dinitro-4-methylamino-diphenyl $C_{13}H_{11}O_4N_3 = C_6H_5\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf 3.5-Dinitro-4-p-toluolsulfonylmethylamino-diphenyl (BELL, *Soc.* **1928**, 2776). Beim Erhitzen von 3.5-Dinitro-4-methylnitrosamino-diphenyl mit alkoh. Salzsäure (BELL, KENYON, *Soc.* **1926**, 2711). — Hellrote Nadeln (aus Alkohol). F: 142° bis 143°. — Liefert bei der Einw. von Natriumnitrit in warmem Eisessig 3.5-Dinitro-4-methylnitrosamino-diphenyl zurück.

[1]) Die Konstitution wurde in Analogie zu 3.4'-Dinitro-4-dimethylamino-diphenyl angenommen (BEILSTEIN-Redaktion).

3.5-Dinitro-4-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{11}O_5N_3 = C_6H_5\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-4-amino-diphenyl und Acetanhydrid bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure (BELL, *Soc.* **1928**, 2776). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 146°.

3.5-Dinitro-4-methylacetylamino-diphenyl $C_{15}H_{13}O_5N_3 = C_6H_5\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BELL, *Soc.* **1928**, 2776). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 149°.

3.5-Dinitro-4-p-toluolsulfonylamino-diphenyl $C_{19}H_{15}O_6N_3S = C_6H_5\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von rauchender Salpetersäure auf 4-p-Toluolsulfonylamino-diphenyl in Eisessig bei 80° (BELL, *Soc.* **1928**, 2775). — Nadeln (aus Eisessig). F: 189°. — Wird durch konz. Schwefelsäure zu 3.5-Dinitro-4-amino-diphenyl verseift.

3.5-Dinitro-4-p-toluolsulfonylmethylamino-diphenyl $C_{20}H_{17}O_6N_3S = C_6H_5\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Methylieren von 3.5-Dinitro-4-p-toluolsulfonylamino-diphenyl (BELL, *Soc.* **1928**, 2776). — Nadeln (aus Eisessig). F: 144°. — Wird durch konz. Schwefelsäure zu 3.5-Dinitro-4-methylamino-diphenyl verseift.

3.5-Dinitro-4-methylnitrosamino-diphenyl $C_{13}H_{10}O_5N_4 = C_6H_5\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot N(NO)\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-diphenyl bei wiederholter Zugabe von überschüssigem Natriumnitrit in Eisessig (BELL, KENYON, *Soc.* **1926**, 2710) oder bei der Einw. von überschüssiger Salpetersäure (D: 1,52) und viel Eisessig (BANÚS, TOMÁS, *An. Soc. españ.* **19**, 300; *Chem. Abstr.* **16** [1922], 2135). Beim Behandeln von 4-Methylnitrosamino-diphenyl (BELL, K.) oder von 3-Nitro-4-dimethylamino-diphenyl (BELL, K.; BA., T.) mit rauchender Salpetersäure in warmem Eisessig. Durch Nitrieren von 3-Nitro-4-methylnitrosamino-diphenyl (BELL, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 1130). Durch Erwärmen von 3.5-Dinitro-4-methylamino-diphenyl mit Natriumnitrit in Eisessig (BELL, K.). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 122° (BELL, K.; BA., T.). — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Salzsäure 3.5-Dinitro-4-methylamino-diphenyl (BELL, K.).

2.4'(?)-Dinitro-4-dimethylamino-diphenyl $C_{14}H_{13}O_4N_3 = C_{12}H_7(NO_2)_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* In geringer Menge beim Behandeln von 4-Dimethylamino-diphenyl mit Salpeterschwefelsäure (BELL, KENYON, *Soc.* **1926**, 2711). — Rote Krystalle (aus Benzol). F: 170—171°.

3.4'-Dinitro-4-amino-diphenyl $C_{12}H_9O_4N_3$, Formel VIII (H 1321). *B.* Durch Verseifen von 3.4'-Dinitro-4-acetamino-diphenyl mit siedender alkoholischer Salzsäure (BELL, *Soc.* **1928**, 2776) oder siedender alkoholischer Schwefelsäure (SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1927**, 1139). — F: 233—234° (korr.) (SC., W.). — Liefert bei der Reduktion mit siedender wäßrig-alkoholischer Ammoniumsulfid-Lösung 3-Nitro-benzidin (LE FÈVRE, TURNER, *Soc.* **1928**, 253).

3.4'-Dinitro-4-dimethylamino-diphenyl $C_{14}H_{13}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Nitrieren von 3-Nitro-4-dimethylamino-diphenyl mit Salpeterschwefelsäure (BELL, KENYON, *Soc.* **1926**, 2711). Aus 4'-Nitro-4-dimethylamino-diphenyl bei der Einw. von Nitrit in saurer Lösung (VORLÄNDER, *B.* **58**, 1912). — Orangerote Tafeln (aus Alkohol). F: 137—138° (B., K.), 134° (V.).

3.4'-Dinitro-4-anilino-diphenyl $C_{18}H_{13}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Bei kurzem Kochen von 4-Brom-3.4'-dinitro-diphenyl mit überschüssigem Anilin (LE FÈVRE, MOIR, TURNER, *Soc.* **1927**, 2338). — Orangefarbene Blättchen (aus Eisessig). F: 155—156°.

3.4'-Dinitro-4-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{11}O_5N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 1321). *B.* Aus 4-Acetamino-diphenyl und rauchender Salpetersäure (vgl. H 1321) unter Eiskühlung (SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1927**, 1139; BELL, *Soc.* **1928**, 2776). Neben 3-Nitro-4-acetamino-diphenyl beim Behandeln von 4-Diacetylamino-diphenyl mit Salpetersäure (D: 1,4) bei 0° (SC., W.). Aus 3-Nitro-4-acetamino-diphenyl bei der Einw. von rauchender Salpetersäure in Eisessig + konz. Schwefelsäure bei 0° (SC., W.). — F: 243—244° (korr.) (SC., W.), 240° (BELL). — Wird bei längerer Einw. von Chromtrioxyd in Eisessig zu 4-Nitro-benzoesäure oxydiert (SC., W.).

4'-Chlor-2.3'-dinitro-4-amino-diphenyl $C_{12}H_8O_4N_3Cl$, Formel IX. *B.* Neben 4'-Chlor-3.2'-dinitro-4-amino-diphenyl bei Einw. von konz. Salpetersäure auf 4'-Chlor-4-phthalimido-diphenyl unterhalb 15° und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit starker Schwefelsäure auf 160—180° (LE FÈVRE, TURNER, *Soc.* **1928**, 246, 254). — Nicht rein erhalten. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 160—180° 2.3'-Dinitro-benzidin.

4'-Chlor-3.2'-dinitro-4-amino-diphenyl $C_{12}H_8O_4N_3Cl$, Formel X auf S. 764 (X = Cl). *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. Entsteht ferner beim Erhitzen von 4.4'-Dichlor-2.3'-dinitro-diphenyl mit überschüssigem, alkoholischem oder wäßrig-alkoholischem Ammoniak im Rohr auf ca. 160° (HODGSON, GOROWARA, *Soc.* **1926**, 1757; LE FÈVRE, TURNER, *Soc.* **1926**, 2048). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 218—219° (LE F., T., *Soc.* **1926**, 2048), 218° (H., G.).

4'-Chlor-3.2'-dinitro-4-anilino-diphenyl $C_{18}H_{12}O_4N_3Cl = C_6H_3Cl(NO_2)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von 4.4'-Dichlor-2.3'-dinitro-diphenyl mit Anilin (LE FÈVRE, TURNER, *Soc.* **1926**, 2047). — Orangegelbe Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 129—130°.

4′-Chlor-3.2′-dinitro-4-methylanilino-diphenyl $C_{19}H_{14}O_4N_3Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von 4.4′-Dichlor-2.3′-dinitro-diphenyl mit überschüssigem Methylanilin (LE FÈVRE, TURNER, *Soc.* **1926**, 2047). — Goldgelbe Plättchen (aus Alkohol). F: 134°.

X. $X \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH_2$ XI. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_2(NO_2)(Cl) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$

5-Chlor-3.4′-dinitro-4-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{10}O_5N_3Cl$, Formel XI. *B.* Bei 3-stdg. Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) auf 3-Chlor-4-acetamino-diphenyl (SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1927**, 1137). — Blaßgelbe Nadeln (aus Methanol). F: 250° (korr.).

4′-Brom-3.2′-dinitro-4-amino-diphenyl $C_{12}H_8O_4N_3Br$, Formel X (X = Br). *B.* Durch Erhitzen von 4.4′-Dibrom-2.3′-dinitro-diphenyl mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 140—160° (LE FÈVRE, TURNER, *Soc.* **1926**, 2048). — Gelbe Nadeln. F: 219°.

4′-Brom-3.2′-dinitro-4-anilino-diphenyl $C_{18}H_{12}O_4N_3Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 4.4′-Dibrom-2.3′-dinitro-diphenyl mit Anilin (LE FÈVRE, TURNER, *Soc.* **1926**, 2047). — Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig). F: 151°.

4′-Brom-3.2′-dinitro-4-methylanilino-diphenyl $C_{19}H_{14}O_4N_3Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von 4.4′-Dibrom-2.3′-dinitro-diphenyl mit Methylanilin (LE FÈVRE, TURNER, *Soc.* **1926**, 2047). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 142—143°.

3.5-Dibrom-x-dinitro-4-acetamino-diphenyl $C_{14}H_9O_5N_3Br_2 = Br_2C_{12}H_5(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrierung von 3.5-Dibrom-4-acetamino-diphenyl (KENYON, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 3053). — Nadeln (aus Eisessig). F: 269—270°.

3.5-Dibrom-x-dinitro-4-diacetylamino-diphenyl $C_{16}H_{11}O_6N_3Br_2 = Br_2C_{12}H_5(NO_2)_2N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 3.5-Dibrom-x-dinitro-4-acetamino-diphenyl mit Acetanhydrid (KENYON, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 3053). — Nadeln (aus wäßr. Essigsäure). F: 140°.

3.2′.4′-Trinitro-4-amino-diphenyl $C_{12}H_8O_6N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH_2$. *B.* In geringer Menge durch Erhitzen von 4′-Brom-2.4.3′-trinitro-diphenyl mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 150° (LE FÈVRE, MOIR, TURNER, *Soc.* **1927**, 2337). — Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 192—193°.

3.2′.4′-Trinitro-4-anilino-diphenyl $C_{18}H_{12}O_6N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 4′-Brom-2.4.3′-trinitro-diphenyl mit überschüssigem Anilin (LE FÈVRE, MOIR, TURNER, *Soc.* **1927**, 2338). — Orangerote Nadeln (aus Eisessig). F: 190—191°.

3.2′.4′-Trinitro-4-methylanilino-diphenyl $C_{19}H_{14}O_6N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 4′-Brom-2.4.3′-trinitro-diphenyl mit überschüssigem Methylanilin (LE FÈVRE, MOIR, TURNER, *Soc.* **1927**, 2338). — Tiefrote Blättchen (aus Eisessig). F: 212°.

Bis-[3.2′.4′-trinitro-diphenylyl-(4)]-amin $C_{24}H_{13}O_{12}N_7 = [(O_2N)_2C_6H_3 \cdot C_6H_3(NO_2)]_2NH$. *B.* Beim Leiten von trockenem Ammoniak durch eine Lösung von 4′-Brom-2.4.3′-trinitro-diphenyl in siedendem Nitrobenzol (LE FÈVRE, MOIR, TURNER, *Soc.* **1927**, 2337). — Hellgelbe Nadeln (aus Phenol + Alkohol). F: 256—257°. Schwer löslich.

4. ***1-Amino-acenaphthen*** $C_{12}H_{11}N$, Formel I. *B.* Bei der Reduktion von Acenaphthenon-oxim mit Zinkstaub und 75%iger Essigsäure auf dem Wasserbad (MORGAN, STANLEY, *J. Soc. chem. Ind.* **44**, 494 T; *C.* **1926** I, 927). — F: 135°. Sehr leicht sublimierbar. Absorbiert bei Gegenwart von Feuchtigkeit Kohlendioxyd. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. — Hydrochlorid $C_{12}H_{11}N + HCl$. Blättchen (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich teilweise bei 270°. Leicht löslich in heißem Wasser. — Pikrat $C_{12}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Äther). Schwärzt sich bei 240°. F: 260° (Zers.).

I. (H_2C—$CH \cdot NH_2$) II. (H_2C—CH_2; $\cdot NH_2$) III. (H_2C—CH_2; NH_2) IV. ($C_{12}H_9 \cdot N:CH \cdot$; $CH:CH \cdot C_6H_5$; $\cdot O \cdot CH_3$; $\cdot O \cdot CH_3$)

5. ***4-Amino-acenaphthen*** $C_{12}H_{11}N$, Formel II. *B.* Beim Kochen von 5-Jod-4-nitro-acenaphthen mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (MORGAN, STANLEY, *J. Soc. chem. Ind.* **48**, 345 T; *C.* **1925** I, 503). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 87°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Diazotieren und Behandeln mit β-Naphthol eine rote, mit Resorcin eine orangerote Azoverbindung. — Gibt keine Färbung mit Eisenchlorid. — Pikrat $C_{12}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Aceton). Zersetzt sich bei 190—200°.

4-Acetamino-acenaphthen $C_{14}H_{13}ON = C_{12}H_9 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4-Amino-acenaphthen mit Acetylchlorid (MORGAN, STANLEY, *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 345 T; *C.* **1925** I, 503). — Prismen (aus verd. Alkohol oder Eisessig). F: 175—176°. Löslich in Chloroform und Aceton, unlöslich in Wasser.

4-Benzamino-acenaphthen $C_{19}H_{15}ON = C_{12}H_9 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von 4-Amino-acenaphthen mit Benzoylchlorid und Natronlauge (MORGAN, STANLEY, *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 345 T; *C.* **1925** I, 503). — Gelbliche Nadeln (aus 90%iger Essigsäure). F: 196°. Unlöslich in Wasser.

6. ***5-Amino-acenaphthen*** $C_{12}H_{11}N$, Formel III (H 1322; E I 547). *B.* Zur Bildung aus 5-Nitro-acenaphthen durch Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in verd. Alkohol (E I 547) vgl. FLEISCHER, SCHRANZ, *B.* **55**, 3262; MORGAN, STANLEY, *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 344 T; *C.* **1925** I, 503. — Gibt mit Natriumnitrit in Gegenwart von Säuren einen grünen Niederschlag (FARNELL, *Soc.* **123**, 61). Liefert beim Erwärmen mit 80%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad 5-Amino-acenaphthen-sulfonsäure-(3) (Syst. Nr. 1923) (FL., SCHR.; MORGAN, YARSLEY, *J. Soc. chem. Ind.* **44**, 513, 514 T; *C.* **1926** I, 1171). Gibt bei der Einw. von 1 Mol Acetessigester in Gegenwart von Piperidin in Alkohol β-[Acenaphthenyl-(5)-imino]-buttersäure-äthylester (S. 767); beim Behandeln mit 2 Mol Acetessigester allein, anfangs bei 100°, zuletzt bei 170° erhält man β-[Acenaphthenyl-(5)-imino]-buttersäure-[acenaphthenyl-(5)-amid] (S. 767) und geringe Mengen N.N'-Di-[acenaphthenyl-(5)]-harnstoff (S. 767) (NAIR, SIMONSEN, *Soc.* **1926**, 3141, 3142). — Pikrat $C_{12}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$ (H 1322). Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 190—200° (MORGAN, STANLEY, *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 345 T; *C.* **1925** I, 503).

5-Dimethylamino-acenaphthen $C_{14}H_{15}N = C_{12}H_9 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Schütteln von 5-Amino-acenaphthen mit Dimethylsulfat und Natriumacetat in Wasser und folgenden Erwärmen des Reaktionsgemisches auf ca. 80° (FLEISCHER, SCHRANZ, *B.* **55**, 3271). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 45—46°. In der Kälte leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Toluol und Ligroin. Mit Wasserdampf flüchtig. — Pikrat $C_{14}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. Schmilzt nach vorherigem Sintern bei 172—174° und zersetzt sich bei etwas höherer Temperatur.

Hydroxymethylat, Trimethyl-[acenaphthenyl-(5)]-ammoniumhydroxyd $C_{15}H_{19}ON = C_{12}H_9 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Jodid $C_{15}H_{18}N \cdot I$. *B.* Aus 5-Dimethylamino-acenaphthen und Methyljodid im Rohr bei 100° (FLEISCHER, SCHRANZ, *B.* **55**, 3273). Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 177°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Alkohol.

5-Diäthylamino-acenaphthen $C_{16}H_{19}N = C_{12}H_9 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Analog 5-Dimethylamino-acenaphthen (FLEISCHER, SCHRANZ, *B.* **55**, 3273). — Blättchen (aus kaltem verdünntem Alkohol). F: 41—42°. In der Kälte sehr leicht löslich in Benzol und Ligroin, löslich in Alkohol. — Pikrat $C_{16}H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). Schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei 181—184° und zersetzt sich bei 186°.

Hydroxymethylat, Methyl-diäthyl-[acenaphthenyl-(5)]-ammoniumhydroxyd $C_{17}H_{23}ON = C_{12}H_9 \cdot N(C_2H_5)_2(CH_3) \cdot OH$. — Jodid $C_{17}H_{22}N \cdot I$. *B.* Aus 5-Diäthylamino-acenaphthen und Methyljodid im Rohr bei 100° (FLEISCHER, SCHRANZ, *B.* **55**, 3275). Blättchen (aus Wasser). F: 165—167° (Zers.). Zersetzt sich teilweise beim Umkrystallisieren oder beim Erhitzen auf 110°. Fast unlöslich in siedendem Benzol, leicht löslich in kaltem Alkohol, schwer in kaltem Wasser.

5-[2.4-Dinitro-anilino]-acenaphthen $C_{18}H_{13}O_4N_3 = C_{12}H_9 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Beim Kochen von 5-Amino-acenaphthen und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in Alkohol (FLEISCHER, SCHRANZ, *B.* **55**, 3277). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 177—178°. Schwer löslich in heißem Alkohol, löslich in Benzol.

5-[2.4.6-Trinitro-anilino]-acenaphthen, 5-Pikrylamino-acenaphthen $C_{18}H_{12}O_6N_4 = C_{12}H_9 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus 5-Amino-acenaphthen und Pikrylchlorid in heißem Alkohol (FLEISCHER, SCHRANZ, *B.* **55**, 3278). — Rote Nadeln. Sintert bei 230° und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Sehr schwer löslich in heißem Alkohol, schwer in heißem Eisessig und heißem Benzol, ziemlich leicht in kaltem Aceton.

5-Benzylidenamino-acenaphthen $C_{19}H_{15}N = C_{12}H_9 \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 5-Amino-acenaphthen und Benzaldehyd in 96%igem Alkohol (FLEISCHER, SCHRANZ, *B.* **55**, 3266). — Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 67—68° zu einer viscosen, bräunlichen Flüssigkeit. Leicht löslich in kaltem Benzol, Ligroin und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol.

5-[2-Chlor-benzylidenamino]-acenaphthen $C_{19}H_{14}NCl = C_{12}H_9 \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 5-Amino-acenaphthen und 2-Chlor-benzaldehyd in heißem Alkohol (FLEISCHER, SCHRANZ, *B.* **55**, 3267). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 112—114°. Löslich in kaltem Benzol und Eisessig sowie in heißem Ligroin und Alkohol.

5-[4-Chlor-benzylidenamino]-acenaphthen $C_{19}H_{14}NCl = C_{12}H_9 \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (FLEISCHER, SCHRANZ, *B.* **55**, 3267). — Blättchen (aus Alkohol). F: 126—128°. Löslich in kaltem Tetrachlorkohlenstoff und Benzol und in heißem Alkohol.

5-[2-Nitro-benzylidenamino]-acenaphthen $C_{19}H_{14}O_2N_2 = C_{12}H_9 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (FLEISCHER, SCHRANZ, *B.* 55, 3266). — Braungelbe Prismen. F: 135°. Löslich in kaltem, sehr leicht löslich in heißem Eisessig und Benzol, ziemlich schwer in siedendem 96%igem Alkohol.

5-[3-Nitro-benzylidenamino]-acenaphthen $C_{19}H_{14}O_2N_2 = C_{12}H_9 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (FLEISCHER, SCHRANZ, *B.* 55, 3266). — Gelbe Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). Sintert bei 147° und schmilzt bei 156° zu einer klaren, braunen Flüssigkeit. Ziemlich leicht löslich in siedendem Tetrachlorkohlenstoff, Alkohol und Ligroin, löslich in kaltem Benzol.

5-[4-Nitro-benzylidenamino]-acenaphthen $C_{19}H_{14}O_2N_2 = C_{12}H_9 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (FLEISCHER, SCHRANZ, *B.* 55, 3267). — Rote Prismen (aus Benzol oder Eisessig). F: 226°. Fast unlöslich in heißem Alkohol, Chloroform und Ligroin.

5-Salicylidenamino-acenaphthen $C_{19}H_{15}ON = C_{12}H_9 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 5-Amino-acenaphthen und Salicylaldehyd in Alkohol (FLEISCHER, SCHRANZ, *B.* 55, 3267). — Dunkelgelbe Tafeln (aus Ligroin oder Alkohol). F: 92—93°. Ziemlich leicht löslich in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

5-[4-Oxy-benzylidenamino]-acenaphthen $C_{19}H_{15}ON = C_{12}H_9 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Amino-acenaphthen mit 4-Oxy-benzaldehyd (FLEISCHER, SCHRANZ, *B.* 55, 3268). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 194—196°. Leicht löslich in kaltem Eisessig, löslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in heißem Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

5-Anisylidenamino-acenaphthen $C_{20}H_{17}ON = C_{12}H_9 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Anisaldehyd mit überschüssigem 5-Amino-acenaphthen (FLEISCHER, SCHRANZ, *B.* 55, 3268). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 85—86°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

Acenaphthenyl-(5)-imid des 3.4-Dimethoxy-2-styryl-benzaldehyds $C_{29}H_{25}O_2N$, Formel IV auf S. 764. *B.* Beim Kochen von 5-Amino-acenaphthen mit 3.4-Dimethoxy-2-styryl-benzaldehyd in Alkohol (FLEISCHER, SCHRANZ, *B.* 55, 3269). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol + Chloroform). F: 132°—134°. Leicht löslich in heißem Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform, ziemlich schwer in heißem Alkohol.

5-Formamino-acenaphthen $C_{13}H_{11}ON = C_{12}H_9 \cdot NH \cdot CHO$. *B.* Beim Kochen von 5-Amino-acenaphthen mit 90%iger Ameisensäure (MORGAN, STANLEY, *J. Soc. chem. Ind.* 43, 344 T; *C.* 1925 I, 503). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 172°. — Gibt bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig 4-Nitro-5-formamino-acenaphthen (M., ST., *J. Soc. chem. Ind.* 44, 495T; *C.* 1926 I, 928).

5-Methylacetylamino-acenaphthen $C_{15}H_{15}ON = C_{12}H_9 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge beim Schütteln von 5-Amino-acenaphthen mit Dimethylsulfat, Natriumacetat und Wasser und nachfolgenden Kochen mit Acetanhydrid (FLEISCHER, SCHRANZ, *B.* 55, 3272 Anm. 4). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 124—125°.

5-Benzamino-acenaphthen $C_{19}H_{15}ON = C_{12}H_9 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 1322). F: 211° (MORGAN, STANLEY, *J. Soc. chem. Ind.* 43, 344T; *C.* 1925 I, 503). — Beim Behandeln mit Salpetersäure entsteht 4-Nitro-5-benzamino-acenaphthen.

Oxalsäure-bis-acenaphthenyl-(5)-amid, N.N'-Di-acenaphthenyl-(5)-oxamid $C_{26}H_{20}O_2N_2 = C_{12}H_9 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_{12}H_9$. *B.* Aus 5-Amino-acenaphthen und Oxalylchlorid in Äther (FLEISCHER, SCHRANZ, *B.* 55, 3270). — Stäbchen (aus Chlorbenzol). Schmilzt nach vorheriger Dunkelfärbung bei 274—275°. Schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol.

Malonsäure-bis-acenaphthenyl-(5)-amid, N.N'-Di-acenaphthenyl-(5)-malonamid $C_{27}H_{22}O_2N_2 = C_{12}H_9 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{12}H_9$. *B.* Aus 5-Amino-acenaphthen und Malonylchlorid in heißem Benzol (FLEISCHER, SCHRANZ, *B.* 55, 3270). — Bräunliche Tafeln (aus Eisessig). F: 222—223°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser sowie in Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Ligroin, löslich in Chlorbenzol.

Bernsteinsäure-bis-acenaphthenyl-(5)-amid, N.N'-Di-acenaphthenyl-(5)-succinamid $C_{28}H_{24}O_2N_2 = C_{12}H_9 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{12}H_9$. *B.* Aus 5-Amino-acenaphthen und Succinylchlorid in Äther (FLEISCHER, SCHRANZ, *B.* 55, 3271). — Bräunliche Nadeln (aus Nitrobenzol + Alkohol). F: 288—289° (nach vorhergehender Dunkelfärbung). Fast unlöslich in Alkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Chlorbenzol und Wasser.

Diäthylmalonsäure-bis-acenaphthenyl-(5)-amid $C_{31}H_{30}O_2N_2 = C_{12}H_9 \cdot NH \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{12}H_9$. *B.* Aus 5-Amino-acenaphthen und Diäthylmalonylchlorid in Alkohol (FLEISCHER, SCHRANZ, *B.* 55, 3271). — Nadeln (aus Alkohol + Chloroform). F: 218—220°.

N.N'-Di-[acenaphthenyl-(5)]-harnstoff $C_{25}H_{20}ON_2 = (C_{12}H_9\cdot NH)_2CO$. *B.* Aus 5-Amino-acenaphthen beim Behandeln mit Phosgen in Benzol (FLEISCHER, SCHRANZ, *B.* **55**, 3269) oder beim Erhitzen mit Harnstoff auf 200° (NAIR, SIMONSEN, *Soc.* **1926**, 3143). — Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 318° (N., SI.), 301° (Zers.) (FL., SCHR.). In der Hitze fast unlöslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Ligroin, Xylol und Tetrachlorkohlenstoff (FL., SCHR.), unlöslich in Toluol (N., SI.).

N-Acenaphthenyl-(5)-glycin $C_{14}H_{13}O_2N = C_{12}H_9\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 5-Amino-acenaphthen mit Chloressigsäure und Natriumacetat in Wasser (FLEISCHER, SCHRANZ, *B.* **55**, 3279). — Bräunliche Tafeln (aus Nitrobenzol), Prismen (aus Alkohol). F: 210° bis 212° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Alkalien und in Säuren. — Kaliumsalz. Bräunlich. Reaktion mit geschmolzenem Natriumamid: FL., SCHR., *B.* **55**, 3280.

β-[Acenaphthenyl-(5)-imino]-buttersäure-äthylester bzw. **β-[Acenaphthenyl-(5)-amino]-crotonsäure-äthylester** $C_{18}H_{19}O_2N = C_{12}H_9\cdot N{:}C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bzw. $C_{12}H_9\cdot NH\cdot C(CH_3){:}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 5-Amino-acenaphthen und Acetessigester bei Gegenwart von Piperidin in Alkohol (NAIR, SIMONSEN, *Soc.* **1926**, 3142). — Tafeln (aus Alkohol). F: 83—84°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen auf 220° 4-Oxy-6-methyl-[acenaphtheno-5'.4':2.3-pyridin] (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 3118).

H_2C—CH_2 · OH · N · CH_3

5-Acetoacetylamino-acenaphthen $C_{16}H_{15}O_2N = C_{12}H_9\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von β-[Acenaphthenyl-(5)-amino]-crotonsäure-[acenaphthenyl-(5)-amid] (s. u.) mit 4%iger Salzsäure (NAIR, SIMONSEN, *Soc.* **1926**, 3143). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 142° bis 143°. — Gibt bei kurzem Erwärmen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad 6-Oxy-4-methyl-[acenaphtheno-5'.4':2.3-pyridin] (Syst. Nr. 3118).

β-[Acenaphthenyl-(5)-imino]-buttersäure-[acenaphthenyl-(5)-amid] bzw. **β-[Acenaphthenyl-(5)-amino]-crotonsäure-[acenaphthenyl-(5)-amid]** $C_{28}H_{24}ON_2 = C_{12}H_9\cdot N{:}C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_{12}H_9$ bzw. $C_{12}H_9\cdot NH\cdot C(CH_3){:}CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_{12}H_9$. *B.* Beim Behandeln von 5-Amino-acenaphthen mit Acetessigester, anfangs bei 100°, zuletzt bei 170° (NAIR, SIMONSEN, *Soc.* **1926**, 3142). — Nadeln (aus Toluol). F: 189—190°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Eisessig, Essigester, Aceton und Pyridin. — Liefert beim Erwärmen mit 4%iger Salzsäure auf dem Wasserbad 5-Acetoacetylamino-acenaphthen.

5-Benzolsulfonylamino-acenaphthen $C_{18}H_{15}O_2NS = C_{12}H_9\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von 5-Amino-acenaphthen mit Benzolsulfochlorid und 12%iger Kalilauge, neben 5-Dibenzolsulfonylamino-acenaphthen (FLEISCHER, SCHRANZ, *B.* **55**, 3276). Beim Kochen von 5-Dibenzolsulfonylamino-acenaphthen mit Natriumäthylat-Lösung (FL., SCH.). — Tafeln (aus Alkohol oder Benzol). Färbt sich bei 195° dunkel und schmilzt bei 198—199°. Löst sich in verd. Kalilauge.

5-p-Toluolsulfonylamino-acenaphthen $C_{19}H_{17}O_2NS = C_{12}H_9\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (FLEISCHER, SCHRANZ, *B.* **55**, 3277). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 194—195° zu einer dunklen Flüssigkeit. Ziemlich leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol. Löslich in 20%iger Natronlauge.

5-Dibenzolsulfonylamino-acenaphthen $C_{24}H_{19}O_4NS_2 = C_{12}H_9\cdot N(SO_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Schütteln von 5-Amino-acenaphthen mit Benzolsulfochlorid und 12%iger Kalilauge, neben 5-Benzolsulfonylamino-acenaphthen (FLEISCHER, SCHRANZ, *B.* **55**, 3276). — Prismen (aus Aceton + Alkohol). F: 220° (vorhergehende Dunkelfärbung). Ziemlich leicht löslich in kaltem Aceton, schwer in heißem Alkohol und Benzol. — Beständig gegen starke siedende wäßrige Alkalilaugen; beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung erhält man 5-Benzolsulfonylamino-acenaphthen.

5-Di-p-toluolsulfonylamino-acenaphthen $C_{26}H_{23}O_4NS_2 = C_{12}H_9\cdot N(SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (FLEISCHER, SCHRANZ, *B.* **55**, 3277). — Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt bei 215—217° zu einer dunklen zähen Flüssigkeit. Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol. — Reagiert mit Alkalien wie die vorangehende Verbindung.

N-Acenaphthenyl-(5)-sulfamidsäure $C_{12}H_{11}O_3NS = C_{12}H_9\cdot NH\cdot SO_3H$. *B.* Durch Reduktion von 5-Nitro-acenaphthen mit $Na_2S_2O_4$ in verd. Alkohol, neben 5-Amino-acenaphthen und 5-Amino-acenaphthen-sulfonsäure-(4) (FLEISCHER, SCHRANZ, *B.* **55**, 3261). — Nadeln. Ist bei 270° noch nicht geschmolzen. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in verd. Salzsäure. — Natriumsalz $NaC_{12}H_{10}O_3NS$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Färbt sich bei 200° dunkel und zersetzt sich oberhalb 235°. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in 96%igem Alkohol. Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure 5-Amino-acenaphthen.

6-Chlor-5-amino-acenaphthen $C_{12}H_{10}NCl$, Formel I. *B.* Bei der Reduktion von 6-Chlor-5-nitro-acenaphthen mit $Na_2S_2O_4$ in heißem verdünntem Alkohol (FARNELL, *Soc.* **123**, 60). — Nadeln (aus Wasser, Alkohol oder Ligroin). F: 145—146° (DZIEWOŃSKI, ZAKRZEWSKA-BARANOWSKA, *Bl. Acad. polon.* [A] **1927**, 72; *C.* **1927** II, 426), 145° (F.). — Färbt sich am Licht oder beim Erhitzen dunkel (F.). Die Lösungen geben mit Eisenchlorid eine blaue Färbung; mit Natriumnitrit in Gegenwart von Säuren erhält man einen grünen Niederschlag (F.).

I. H_2C—CH_2, Cl, NH_2 II. H_2C—CH_2, NO_2, NH_2

4-Nitro-5-amino-acenaphthen $C_{12}H_{10}O_2N_2$, Formel II (E I 547). *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-5-formamino-acenaphthen mit alkoh. Salzsäure (MORGAN, STANLEY, *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 344 T; *C.* **1925** I, 503). — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 222° (ROWE, DAVIES, *Soc.* **117**, 1347), 219° (M., ST.). — Beim Diazotieren und Verkochen mit Alkohol entsteht ein rotes amorphes Produkt, das nicht unterhalb 270° schmilzt (M., ST.). Liefert beim Kochen mit überschüssiger alkalischer Natriumhypochlorit-Lösung in Alkohol Acenaphtheno-4'.5':3.4-furoxan (Syst. Nr. 4495) (R., D.).

4-Nitro-5-formamino-acenaphthen $C_{13}H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_{12}H_8 \cdot NH \cdot CHO$. *B.* Bei der Nitrierung von 5-Formamino-acenaphthen mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig bei 10—45° (MORGAN, STANLEY, *J. Soc. chem. Ind.* **44**, 495 T; *C.* **1926** I, 928). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 227° (M., ST., *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 344 T; *C.* **1925** I, 503). Löslich in Alkohol und Chloroform.

4-Nitro-5-acetamino-acenaphthen $C_{14}H_{12}O_3N_2 = O_2N \cdot C_{12}H_8 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (E I 547). F: 255° (ROWE, DAVIES, *Soc.* **117**, 1347), 251° (MORGAN, STANLEY, *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 344 T; *C.* **1925** I, 503). — Wird bei 12-stdg. Kochen mit alkoh. Salzsäure nur unvollständig verseift (M., ST.).

4-Nitro-5-benzamino-acenaphthen $C_{19}H_{14}O_3N_2 = O_2N \cdot C_{12}H_8 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von 5-Benzamino-acenaphthen mit Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig (MORGAN, STANLEY, *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 344 T; *C.* **1925** I, 503). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 233°. — Wird beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck nicht verseift. [BEGER]

2. Amine $C_{13}H_{13}N$.

1. ***2-Amino-diphenylmethan*** $C_{13}H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (H 1322). *B.* Beim Kochen von 2-Amino-benzylchlorid-hydrochlorid (vgl. E I 389) mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (SEIDEL, *B.* **61**, 2276). — $C_{13}H_{13}N + HCl$. Nadeln (aus absol. Alkohol + Äther). F: 180°.

2-[2.4.6-Trinitro-anilino]-diphenylmethan, 2-Pikrylamino-diphenylmethan $C_{19}H_{14}O_6N_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Beim Kochen von Pikrylchlorid mit 2-Amino-diphenylmethan in konzentrierter alkoholischer Lösung (KEHRMANN, RAMM, SCHMAJEWSKI, *Helv.* **4**, 540). — Orangegelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 140°.

2. ***4-Amino-diphenylmethan*** $C_{13}H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

4-Dimethylamino-diphenylmethan $C_{15}H_{17}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ (H 1323; E I 548). *B.* Neben Bis-[4-dimethylamino-benzhydryl]-keton bei der Destillation des Bariumsalzes der 4-Dimethylamino-diphenylessigsäure im Hochvakuum (SINGH, *Soc.* **127**, 2448).

4-Acetamino-diphenylmethan $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylierung von 4-Amino-diphenylmethan (H 1323) (KING, *Soc.* **117**, 990). — Blättchen (aus Alkohol). F: 128—129° (korr.).

3. ***α-Amino-diphenylmethan, Benzhydrylamin, Diphenylmethyl-amin*** $C_{13}H_{13}N = (C_6H_5)_2CH \cdot NH_2$ (H 1323; E I 548). *B.* In geringer Ausbeute bei der Hydrierung von Benzophenon in verdünntem alkoholischem Ammoniak in Gegenwart von Palladiumschwarz (KNOOP, OESTERLIN, *H.* **170**, 199). Aus Benzophenonoxim bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Eisessig (ROSENMUND, PFANKUCH, *B.* **56**, 2260), von kolloidalem Palladium in verd. Alkohol (GULEWITSCH, KAPLANSKY, *B.* **57**, 1651) oder von Platinschwarz in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (VAVON, KRAJCINOVIC, *Bl.* [4] **43**, 236). Zur Bildung durch elektrolytische Reduktion von Benzophenonoxim (H 1323) vgl. noch KAPLANSKY, *B.* **60**, 1842. Entsteht in sehr guter Ausbeute beim Kochen von Benzophenonoxim mit Zinkstaub und Ammoniak (SCHOLL, *B.* **60**, 1247 Anm. 26). Beim Behandeln der Natrium-Addukte von Benzophenon-phenylhydrazon, -methylphenylhydrazon oder -diphenylhydrazon mit Alkohol, neben anderen Produkten (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 311). Bei der Reduktion von Diphenyldiazomethan oder von Benzophenon-hydrazon mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther oder mit

Natriumamalgam (STAUDINGER, GAULE, SIEGWART, *Helv.* **4**, 216). Beim Erwärmen von 3-Methyl-5.5-diphenyl-hydantoin (Syst. Nr. 3595) mit verd. Kalilauge (BILTZ, SEYDEL, HAMBURGER-GLASER, *A.* **428**, 217). — Kp_{12}: 161—166° (ST., G., SIE.). — Liefert beim Erhitzen im Sauerstoffstrom auf 120° Diphenylmethylen-benzhydrylamin (GOLDSCHMIDT, REICHEL, *A.* **456**, 168; vgl. a. SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 290, 313). Dehydrierung über Nickel: MIGNONAC, *C. r.* **171**, 116. Beim Behandeln mit Permanganat in Aceton bei 0° erhält man Benzophenon-imid (GO., BEUSCHEL, *A.* **447**, 203). Oxydation mit Brom in Natriumalkoholat-Lösung und folgende Hydrolyse mit verd. Schwefelsäure führt zu Benzophenon (HELLERMAN, SANDERS, *Am. Soc.* **49**, 1745). Liefert mit 1 Mol neutralem Natriumhypochlorit in Wasser Benzhydryl-chloramin (HE., SA.). — Hydrochlorid $C_{13}H_{13}N + HCl$. Nadeln (aus heißem Wasser). F: 270° (GOLDSCHMIDT, REICHEL, *A.* **456**, 168), 298° (Zers.) (SCHL., BE.), schmilzt nicht bis 293° (HE., SA.). — Nitrat $C_{13}H_{13}N + HNO_3$. F: 200—201° (ROSENMUND, PFANKUCH, *B.* **56**, 2260). — Acetat $C_{13}H_{13}N + C_2H_4O_2$. Blättchen. F: 138°; leicht löslich in Wasser (JONES, HURD, *Am. Soc.* **48**, 2436). — Carbonat $2C_{13}H_{13}N + H_2CO_3$. *B.* Durch Einw. von Kohlendioxyd auf das Natriumaddukt von Benzophenon-phenylhydrazon in Äther und Zersetzung mit Wasser (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 313). F: 103° (Zers.) (vgl. den Schmelzpunkt des Benzhydrylaminsalzes der Benzhydrylcarbamidsäure, S. 770). Leicht löslich in Methanol und Aceton, unlöslich in Petroläther und Benzin. Gibt beim Erhitzen mit Essigester oder in der Trockenpistole auf 56° eine Verbindung $(C_{15}H_{17}O_2N)_x$ (sublimierbare Nadeln, F: 145°).

α-Dimethylamino-diphenylmethan, Dimethylbenzhydrylamin $C_{15}H_{17}N = (C_6H_5)_2CH\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Diphenylbrommethan und Dimethylamin in Benzol (SOMMELET, *C. r.* **175**, 1150). Beim Kochen der Verbindung aus Hexamethylentetramin und Diphenylbrommethan mit Ameisensäure (S.). — F: 68,5—70°. — Das Hydrobromid liefert beim Erhitzen mit Methanol auf 100° Dimethylamin-hydrobromid und Methylbenzhydryläther. — Hydrochlorid. F: 201° bis 201,5°. — Hydrobromid. F: 199—200°. — Hydrojodid. F: 227—228°.

Trimethylbenzhydrylammoniumhydroxyd $C_{16}H_{21}ON = (C_6H_5)_2CH\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Die Salze entstehen: bei der Einw. von Trimethylamin auf Diphenylbrommethan in Benzol (SOMMELET, *C. r.* **180**, 76), aus Dimethylbenzhydrylamin durch Einw. von Methylbromid in heißem Benzol (S., *C. r.* **180**, 76) oder von Methyljodid in kaltem Methanol (S., *C. r.* **175**, 1150). — Die thermische Zersetzung des wasserfreien Bromids ergibt Dimethylbenzhydrylamin, Trimethylamin, Diphenylmethan (?), Tetraphenyläthan und andere Produkte; das wasserhaltige Bromid zersetzt sich bei 130—140° unter Bildung von Dibenzhydryläther und Trimethylamin (S., *C. r.* **180**, 76, 79). Das Bromid liefert bei längerem Erhitzen mit viel Wasser Benzhydrol, Trimethylamin und geringe Mengen Dibenzhydryläther (S., *C. r.* **180**, 77). Beim Erhitzen des Bromids mit Methanol auf 100—105° erhält man Methylbenzhydryläther und Trimethylamin (S., *C. r.* **175**, 1151; **180**, 78), mit Benzhydrol auf 125—130° Dibenzhydryläther und Trimethylamin (S., *C. r.* **180**, 77). Einw. von tert.-Amylalkohol auf das Bromid: S., *C. r.* **180**, 78. Das Bromid gibt beim Erhitzen mit Milchsäureester auf 125° und Verseifen des Esters O-Benzhydryl-milchsäure (E II **6**, 634) (S., *C. r.* **180**, 78). — Bromid. Krystalle mit 1 H_2O (aus 95%igem Alkohol + Äther), lösungsmittelfreie Krystalle (aus Chloroform + Benzol). Ziemlich leicht löslich in Chloroform und Wasser, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Benzol und Äther (S., *C. r.* **180**, 76). — Jodid. Nadeln. F: 211° (S., *C. r.* **175**, 1150).

α-Diäthylamino-diphenylmethan, Diäthylbenzhydrylamin $C_{17}H_{21}N = (C_6H_5)_2CH\cdot N(C_2H_5)_2$. F: 58—59° (SOMMELET, *C. r.* **175**, 1150). — Liefert bei der Einw. von Methylbromid bzw. Methyljodid in Methanol bei ca. 100° hauptsächlich das Hydrobromid bzw. Hydrojodid.

α-Anilino-diphenylmethan, Phenyl-benzhydrylamin, Benzhydrylanilin $C_{19}H_{17}N = (C_6H_5)_2CH\cdot NH\cdot C_6H_5$ (H 1324; E I 548). *B.* Beim Kochen von Benzylidenanilin mit Phenylmagnesiumbromid in Äther-Toluol (vgl. H 1324) (GILMAN, KIRBY, KINNEY, *Am. Soc.* **51**, 2260). — Kp_5: 165° (unkorr.) (GILMAN, HOYLE, *Am. Soc.* **44**, 2626). — Die farblose Lösung in konz. Schwefelsäure wird in Gegenwart einer Spur Salpetersäure intensiv orangerot (ALESSANDRI, *G.* **51** I, 85). — $C_{19}H_{17}N + HNO_3$. F: 158,5° (G., K., K.).

Verbindung $C_{38}H_{32}N_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Benzhydrylanilin und Benzophenon-anil in Alkohol (ALESSANDRI, *G.* **51** I, 80, 85). Wohl die gleiche Verbindung entsteht beim Behandeln von N-Phenyl-benzophenonisoxim in Äther mit Zinkstaub und wäßr. Ammoniumchlorid-Lösung (AL., *G.* **51** I, 80, 84; vgl. ANGELI, AL., AIAZZI-MANCINI, *R. A. L.* [5] **20** I, 554). — Krystalle (aus Alkohol). F: 85°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, leicht in Methanol und Alkohol in der Wärme.

Äthyl-phenyl-benzhydrylamin, Äthyl-benzhydryl-anilin $C_{21}H_{21}N = (C_6H_5)_2CH\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Phenyl-benzhydrylamin mit Diäthylsulfat auf 110—120° (GILMAN, HOYLE, *Am. Soc.* **44**, 2625). — Öl. Kp_5: 191° (unkorr.). D_4^{20}: 1,06. n_D^{25}: 1,597.

Äthyl-benzyl-benzhydrylamin, Äthyl-benzhydryl-benzylamin $C_{22}H_{23}N = (C_6H_5)_2CH\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. F: 65—66° (SOMMELET, *C. r.* **175**, 1150). — Gibt bei der Einw. von Methylbromid bzw. Methyljodid in Methanol bei 100° hauptsächlich das Hydrobromid bzw. Hydrojodid.

Dibenzhydrylamin $C_{26}H_{23}N = [(C_6H_5)_2CH]_2NH$ (H 1324; E I 549). *B.* Aus Diphenylmethylen-benzhydrylamin bei der Reduktion mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther unter schwachem Erwärmen (GOLDSCHMIDT, REICHEL, *A.* 456, 168). Bei der Reduktion von N-Benzhydryl-benzophenonisoxim (s. u.) mit amalgamiertem Aluminium (ALESSANDRI, *G.* 51 I, 89). — F: 139° (A.). — Pikrat $C_{26}H_{23}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Tafeln (aus Benzol). F: 202° (Zers.) (A.), 212° (G., R.).

Benzaldoxim-N-benzhydryläther, N-Benzhydryl-isobenzaldoxim $C_{20}H_{17}ON = (C_6H_5)_2CH \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_5$ (E I 549). Gibt mit Phenylmagnesiumbromid N-Benzhydryl-benzophenonisoxim und andere Produkte (ALESSANDRI, *G.* 51 I, 87).

Diphenylmethylen-benzhydrylamin, Benzophenon-benzhydrylimid $C_{26}H_{21}N = (C_6H_5)_2CH \cdot N:C(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Benzhydrylamin beim Erhitzen im Sauerstoffstrom auf 120° (GOLDSCHMIDT, REICHEL, *A.* 456, 167; vgl. a. SCHLENK, BERGMANN, *A.* 463, 290, 313). — Tafeln (aus Benzin), Prismen (aus Alkohol). F: 153° (SCH., B.), 150° (G., R.). — Liefert bei der Reduktion mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther Dibenzhydrylamin (G., R.). — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 205°; schwer löslich in Benzol (G., R.).

Benzophenonoxim-N-benzhydryläther, N-Benzhydryl-benzophenonisoxim $C_{26}H_{21}ON = (C_6H_5)_2CH \cdot N(:O):C(C_6H_5)_2$. *B.* Aus N-Benzhydryl-isobenzaldoxim und Phenylmagnesiumbromid (ALESSANDRI, *G.* 51 I, 87). — Prismen (aus Alkohol). F: 167°. — Wird am Licht gelb und verharzt. Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Aluminium Dibenzhydrylamin.

Benzhydrylcarbamidsäure $C_{14}H_{13}O_2N = (C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot CO_2H$ (E I 549). — Benzhydrylaminsalz. F: 92° (vgl. den abweichenden Schmelzpunkt in E I und den Schmelzpunkt des Benzhydrylamincarbonats, S. 769) (GOLDSCHMIDT, REICHEL, *A.* 456, 168).

Benzhydrylcarbamidsäure-äthylester, Benzhydrylurethan $C_{16}H_{17}O_2N = (C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf Diphenylacetamid in alkoh. Natriumäthylat-Lösung (JONES, HURD, *Am. Soc.* 43, 2437). Aus Diphenylacethydroxamsäure-benzoat (E II 9, 469) durch Einw. von Natrium- oder Kaliumäthylat-Lösung oder von Kaliumhydroxyd in absol. Alkohol + Äther bei —15° (J., H., *Am. Soc.* 43, 2434). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder Benzol + Ligroin). F: 124°. Löslich in Benzol, Alkohol, Chloroform, Aceton und Essigester, unlöslich in Wasser und Ligroin.

Benzhydrylcarbamidsäure-chlorid $C_{14}H_{12}ONCl = (C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot COCl$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Mischung von Benzhydrylurethan und Phosphorpentachlorid in Chloroform unter Erwärmen (JONES, HURD, *Am. Soc.* 43, 2437). — Nicht rein erhalten. — Bei Einw. von Calciumoxyd auf die Lösung in Benzol bei Raumtemperatur entsteht Benzhydrylisocyanat.

N.N'-Dibenzhydryl-harnstoff $C_{27}H_{24}ON_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Benzhydrylisocyanat und Benzhydrylamin in Äther + Benzol (JONES, HURD, *Am. Soc.* 43, 2438). Neben anderen Produkten beim Schütteln von Diphenylacetylchlorid mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Sodalösung (J., H., *Am. Soc.* 43, 2433). In geringer Menge bei der Einw. von Brom auf Diphenylacetamid in alkoh. Natriumäthylat-Lösung (J., H., *Am. Soc.* 43, 2437). Neben anderen Produkten beim Kochen des Kaliumsalzes des Diphenylacethydroxamsäurebenzoats (E II 9, 469) mit Wasser (J., H., *Am. Soc.* 43, 2434). — Nadeln (aus Aceton oder Essigester). F: 269,5—270°. Ziemlich leicht löslich in heißem Aceton und heißem Essigester. Unlöslich in verd. Salzsäure.

Benzhydrylisocyanat $C_{14}H_{11}ON = (C_6H_5)_2CH \cdot N:CO$. *B.* Aus Benzhydrylcarbamidsäurechlorid durch Einw. von Calciumoxyd in Benzol (JONES, HURD, *Am. Soc.* 43, 2438). Aus Diphenylacethydroxamsäurebenzoat (E II 9, 469) durch Einw. von Natriumäthylat, Kaliumäthylat oder von Kaliumhydroxyd in Alkohol + Äther bei —15°, neben anderen Produkten (J., H., *Am. Soc.* 43, 2434). — Nur in Lösung erhalten.

N-Chlor-benzhydrylamin, Benzhydrylchloramin $C_{13}H_{12}NCl = (C_6H_5)_2CH \cdot NHCl$. *B.* Bei Einw. von 1 Mol neutralem Natriumhypochlorit auf Benzhydrylamin-hydrochlorid in Wasser (HELLERMAN, SANDERS, *Am. Soc.* 49, 1746). — Hellgelber Niederschlag. — Liefert bei Einw. von Natriumalkoholat-Lösung Benzophenonimid.

4. ***2-Aminomethyl-diphenyl, 2-Phenyl-benzylamin, o-Diphenylylmethylamin*** $C_{13}H_{13}N = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Phenyl-benzonitril bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel bei 120—130° und 15—20 Atm. Druck (v. BRAUN, MANZ, *A.* 468, 274) sowie in flüssigem Ammoniak und Äther bei 120° und 223 Atm. Anfangsdruck (GEISSMAN, TESS, *Am. Soc.* 62 [1940], 515). — Kp_{12}: 163° (v. B., M.); Kp_{15}: 163—168° (G., T.). — Hydrochlorid. F: 212° (v. B., M.). Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Pikrat. F: 188° (v. B., M.). Schwer löslich in Alkohol.

2-Acetaminomethyl-diphenyl, Acetyl-[2-phenyl-benzylamin] $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. F: 125° (v. BRAUN, MANZ, *A.* **468**, 274). Schwer löslich in Alkohol.

2-Benzaminomethyl-diphenyl, Benzoyl-[2-phenyl-benzylamin] $C_{20}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. F: 95° (v. BRAUN, MANZ, *A.* **468**, 274). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

5. ***4-Amino-3-methyl-diphenyl*** $C_{13}H_{13}N = C_6H_5 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von Aluminiumchlorid auf o.o'-Azotoluol-hydrochlorid in Benzol bei 20—30° (PUMMERER, Mitarb., *B.* **55**, 3099). — Gelblich, viscos. Kp_{15}: 190—191°. Mischbar mit den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Petroleum-Kohlenwasserstoffen. — Die wäßr. Lösung des Hydrochlorids gibt mit Eisenchlorid eine intensive Grünfärbung. — $C_{13}H_{13}N + HCl$. Krystalle (aus Salzsäure).

4-Benzylidenamino-3-methyl-diphenyl $C_{20}H_{17}N = C_6H_5 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Amino-3-methyl-diphenyl beim Erwärmen mit Benzaldehyd (PUMMERER, Mitarb., *B.* **55**, 3100). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 108,5°. Leicht löslich in Ligroin, sehr leicht in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Äther. — Wird beim Übergießen mit konz. Schwefelsäure gelbbraun.

4-Acetamino-3-methyl-diphenyl $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln von 4-Amino-3-methyl-diphenyl mit Acetanhydrid (PUMMERER, Mitarb., *B.* **55**, 3100). — Krystalle (aus Alkohol). F: 165,5°. Leicht löslich, außer in Petroläther.

6. ***4'-Amino-4-methyl-diphenyl*** $C_{13}H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (H 1326). *B.* Aus Nitrobenzol und Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad, neben wenig Phenyl-p-toluidin (KLIEGL, HUBER, *B.* **53**, 1650). Beim Behandeln von Phenylhydroxylamin mit Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid erst unter Kühlung, dann bei Raumtemperatur, neben Phenyl-p-toluidin (K., H., *B.* **53**, 1651). Bei der Einw. von Aluminiumchlorid auf Azobenzolhydrochlorid in Toluol zunächst bei 10—15°, dann bei 30° (PUMMERER, Mitarb., *B.* **55**, 3098). — Krystalle (aus Ligroin). F: 99° (K., H.), 98,5—99° (P., Mitarb.). Kp_{18}: ca. 190° (K., H.). Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, löslich in Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Ligroin (K., H.). — Hydrochlorid. Sublimiert unter 18 mm bei 210—215° (P., Mitarb.).

4'-Acetamino-4-methyl-diphenyl $C_{15}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei kurzem Kochen von 4'-Amino-4-methyl-diphenyl mit Acetanhydrid (KLIEGL, HUBER, *B.* **53**, 1651). — Schuppen (aus Eisessig). F: 221°. Schwer löslich in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin, Alkohol und Äther.

7. ***4-Aminomethyl-diphenyl, 4-Phenyl-benzylamin*** $C_{13}H_{13}N = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Neben Bis-[4-phenyl-benzyl]-amin aus 4-Phenyl-benzylcyanid beim Behandeln mit Wasserstoff in Dekalin in Gegenwart von Nickel bei 100° (v. BRAUN, ENGEL, *A.* **436**, 306). — F: 127° bis 128°. Kp_{20}: 200°. — Zieht aus der Luft Kohlendioxyd an. — Hydrochlorid. F: 282°. Sehr schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_{13}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 205°.

4-Methylaminomethyl-diphenyl, Methyl-[4-phenyl-benzyl]-amin $C_{14}H_{15}N = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus Diphenyl-aldehyd-(4)-methylimid bei der Reduktion mit Natrium (v. BRAUN, ENGEL, *A.* **436**, 312). — Dickes Öl. Kp_{11}: 173—174°. — Liefert ölige Salze und ein öliges Nitrosamin.

4-Phenyl-trimethylbenzylammoniumhydroxyd $C_{16}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus 4-Phenyl-benzylbromid und Trimethylamin (v. BRAUN, ENGEL, *A.* **436**, 316). — Bromid $C_{16}H_{20}N \cdot Br$. F: 200° (v. B., E., *A.* **436**, 316). — Jodid $C_{16}H_{20}N \cdot I$. Krystalle. F: 221° (v. B., E., *A.* **436**, 307).

Methyl-benzyl-[4-phenyl-benzyl]-amin $C_{21}H_{21}N = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Methyl-benzylamin und 4-Phenyl-benzylchlorid (v. BRAUN, ENGEL, *A.* **436**, 310). — F: 44°. Kp_9: 190—192°. — Liefert beim Erwärmen mit Bromcyan 4-Phenyl-benzylbromid und Methyl-benzyl-cyanamid (v. B., E., *A.* **436**, 315, 317). — Hydrochlorid. F: 187°. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Pikrat. Krystalle. F: 146°.

Hydroxymethylat $C_{22}H_{25}ON = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot OH$. — Jodid $C_{22}H_{24}N \cdot I$. F: 162° (v. BRAUN, ENGEL, *A.* **436**, 310).

Methyl-[4-methyl-benzyl]-[4-phenyl-benzyl]-amin $C_{22}H_{23}N = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[4-methyl-benzyl]-amin und 4-Phenyl-benzylchlorid (v. BRAUN, ENGEL, *A.* **436**, 311). — Kp_{13}: 253—255°. — Liefert beim Erhitzen mit Bromcyan 4-Phenylbenzylbromid sowie eine bromhaltige, etwas oberhalb 70° schmelzende Verbindung (v. B., E., *A.* **436**, 317).

Methyl-[4-äthyl-benzyl]-[4-phenyl-benzyl]-amin $C_{23}H_{25}N = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Methyl-[4-äthyl-benzyl]-amin und 4-Phenyl-benzylchlorid (v. BRAUN, ENGEL, *A.* **436**, 311). — Dickes Öl. Kp_{11}: 255—257°. — Liefert beim Erhitzen mit Bromcyan

Methyl-[4-äthyl-benzyl]-cyanamid, 4-Phenyl-benzylbromid und andere Produkte (v. B., E., *A.* **486**, 316). — Hydrochlorid $C_{23}H_{25}N + HCl$. Krystalle. F: 205°.

Methyl-cinnamyl-[4-phenyl-benzyl]-amin $C_{23}H_{23}N = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus [4-Phenyl-benzyl]-methylamin und Cinnamylbromid (v. BRAUN, ENGEL, *A.* **486**, 312). — Kp_{10}: 220°. — Liefert beim Behandeln mit Bromcyan 4-Phenyl-benzylbromid, Methyl-cinnamyl-cyanamid und andere Produkte (v. B., E., *A.* **486**, 318). — $C_{23}H_{23}N + HCl$. Krystalle. F: 224°; leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat. Ölig.

Bis-[4-phenyl-benzyl]-amin, 4.4'-Diphenyl-dibenzylamin $C_{26}H_{23}N = (C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2NH$. *B.* Neben 4-Phenyl-benzylamin aus 4-Phenyl-benzylcyanid beim Behandeln mit Wasserstoff in Dekalin in Gegenwart von Nickel (v. BRAUN, ENGEL, *A.* **486**, 307). — Krystalle. F: 132°. — Hydrochlorid. F: oberhalb 300°. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

4-Acetaminomethyl-diphenyl, Acetyl-[4-phenyl-benzylamin] $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Krystalle (aus Ligroin). F: 180° (v. BRAUN, ENGEL, *A.* **486**, 307).

4-Benzaminomethyl-diphenyl, Benzoyl-[4-phenyl-benzylamin] $C_{20}H_{17}ON = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 162° (v. BRAUN, ENGEL, *A.* **486**, 307).

N-Phenyl-N'-[4-phenyl-benzyl]-thioharnstoff $C_{20}H_{18}N_2S = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. Krystalle. F: 150° (v. BRAUN, ENGEL, *A.* **486**, 307).

Bis-[4-phenyl-benzyl]-nitrosamin $C_{26}H_{22}ON_2 = (C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2N\cdot NO$. Krystalle (aus Chloroform). F: 170° (v. BRAUN, ENGEL, *A.* **486**, 307).

3. Amine $C_{14}H_{15}N$.

1. ***1-Amino-1.2-diphenyl-äthan, α-Amino-dibenzyl, α.β-Diphenyl-äthylamin*** $C_{14}H_{15}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH_2$.

a) ***Inaktive Form, dl-α.β-Diphenyl-äthylamin*** $C_{14}H_{15}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH_2$ (H 1326). *B.* Bei der Reduktion von Desoxybenzoin-oxim mit Natriumamalgam in Alkohol bei 75—80° unter Abstumpfung des Alkalis mit Eisessig (SÖDERQUIST, *J. pr.* [2] **101**, 294; vgl. a. TORRES, *Bl.* [4] **37**, 1595; *An. Soc. españ.* **24** [1926], 88; *C.* **1926** II, 20). — Erstarrt nicht in einem Eis-Kochsalzgemisch (Sö.). Kp_{11}: 165°; Kp_{14}: 170°; Kp_{25}: 181°; Kp_{32}: 188°; Kp_{75}: 222° (unkorr.) (Sö.). D^{15}: 1,039 (Sö.). — Acetat $C_{14}H_{15}N + C_2H_4O_2$. Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 137,5—138,5° (korr.); leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Wasser (Sö.).

Acetyl-[α.β-diphenyl-äthylamin] $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 1327). F: 150,5—151° (korr.) (SÖDERQUIST, *J. pr.* [2] **101**, 295).

2-Chlor-1-amino-1.2-diphenyl-äthan, α'-Chlor-α-amino-dibenzyl, β-Chlor-α.β-diphenyl-äthylamin $C_{14}H_{14}NCl = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH_2$ (E I 550). *B.* Bei Einw. von Chlorwasserstoff auf 2-Chlor-1-dichloramino-1.2-diphenyl-äthan in Tetrachlorkohlenstoff (COLEMAN, CAMPBELL, *Am. Soc.* **50**, 2756).

2-Chlor-1-benzamino-1.2-diphenyl-äthan $C_{21}H_{18}ONCl = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (E I 550). *B.* Aus 2-Chlor-1-amino-1.2-diphenyl-äthan und Benzoylchlorid in Natronlauge (COLEMAN, CAMPBELL, *Am. Soc.* **50**, 2756). — Krystalle (aus Alkohol). F: 192—193° (unkorr.).

2-Chlor-1-dichloramino-1.2-diphenyl-äthan $C_{14}H_{12}NCl_3 = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CH(C_6H_5)\cdot NCl_2$. *B.* Aus Stilben und Stickstofftrichlorid in Tetrachlorkohlenstoff bei —14° (COLEMAN, CAMPBELL, *Am. Soc.* **50**, 2756). — Geht bei Einw. von Chlorwasserstoff in Tetrachlorkohlenstoff in 2-Chlor-1-amino-1.2-diphenyl-äthan über.

b) ***Rechtsdrehende Form, (+)-α.β-Diphenyl-äthylamin*** $C_{14}H_{15}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH_2$. *B.* Durch Spaltung der dl-Verbindung in die optisch-aktiven Komponenten mit d(+)-Weinsäure und l(—)-Äpfelsäure; das Tartrat ist leicht, das Malat schwer löslich in Wasser (SÖDERQUIST, *J. pr.* [2] **101**, 297, 299). — Nadeln. F: ca. 15°. Kp_{15}: 168° (unkorr.). D^{15}: 1,039. $[\alpha]_D^{15}$: +11,80° (unverdünnt). Racemisiert sich teilweise oberhalb 200°. — Sulfat $2C_{14}H_{15}N + H_2SO_4 + 1,5H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Verliert im Vakuum über konz. Schwefelsäure 1 H_2O, das an freier Luft wieder aufgenommen wird. F: 231° (unkorr.). $[\alpha]_D^{15}$: +65° (Wasser; c = 0,5). Löslich in siedendem Wasser 1:4, in kaltem Wasser 1:25. — Neutrales l(—)-Malat $2C_{14}H_{15}N + C_4H_6O_5$. Mikroskopische Prismen (aus Wasser). F: 199,5—200° (unkorr.; Gasentwicklung). $[\alpha]_D^{20}$: +65° (Wasser; c = 6,6). Löslich in siedendem Wasser 1:20, in Wasser von 20° 0,664:100. — Saures l(—)-Malat (?). Feinkrystalline Fällung (aus 90%igem Alkohol). F: 165—175° (unkorr.; Gasentwicklung). Geht beim Umkrystallisieren aus 90%igem Alkohol in das neutrale Salz über. — Neutrales d(+)-Tartrat $2C_{14}H_{15}N + C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Verliert im Vakuum über konz. Schwefelsäure 1,5 H_2O. F: 201,5—202° (unkorr.; Bräunung und Gasentwicklung). $[\alpha]_D^{20}$: +68° (Wasser; c = 2,1). Leicht löslich in siedendem Wasser; 1 Liter Wasser löst bei 20° 21,5 g. — Saures d(+)-Tartrat $C_{14}H_{15}N + C_4H_6O_6 + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (aus Wasser). F: 159—160° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$: +56° (Wasser; c = 4,4). 1 Liter Wasser löst bei 20° 44,1 g.

Linksdrehendes α-Acetamino-dibenzyl, linksdrehendes Acetyl-[α.β-diphenyl-äthylamin] $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus (+)-α.β-Diphenyl-äthylamin und Acetanhydrid in Äther (SÖDERQUIST, *J. pr.* [2] **101**, 307). — Nadeln (aus Alkohol). F: 168,5° (unkorr.). $[\alpha]_D^{20}$: —15° (Alkohol; c = 0,7). Sehr leicht löslich in heißem, ziemlich schwer in kaltem Alkohol.

c) ***Linksdrehende Form, (—)-α.β-Diphenyl-äthylamin*** $C_{14}H_{15}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH_2$. *B.* Bei der Spaltung der dl-Verbindung mit Hilfe von d(+)-Weinsäure; das Tartrat der linksdrehenden Base ist schwer löslich (SÖDERQUIST, *J. pr.* [2] **101**, 298). — Nadeln. F: ca. 15°. Kp_9: 159°; Kp_{20}: 178° (unkorr.). D^{15}: 1,039. $[\alpha]_D^{15}$: —11,80° (unverdünnt). — Hydrochlorid $C_{14}H_{15}N + HCl + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Verliert im Vakuum über konz. Schwefelsäure $^1/_2 H_2O$, das an der Luft wieder aufgenommen wird. F: über 250°. $[\alpha]_D^{15}$: —70° (Wasser; c = 0,7). Sehr leicht löslich in siedendem Wasser, löslich in kaltem Wasser 1 : 25. — Neutrales l(—)-Malat $2C_{14}H_{15}N + C_4H_6O_5 + H_2O$. Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Verliert im Vakuum über konz. Schwefelsäure $^1/_2 H_2O$, das an der Luft wieder aufgenommen wird. F: 171° (unkorr.). $[\alpha]_D^{20}$: —70° (Wasser; c = 2,5). Leicht löslich in siedendem Wasser; 1 Liter Wasser löst bei 20° 25 g. — Saures l(—)-Malat $C_{14}H_{15}N + C_4H_6O_5 + {}^1/_2 H_2O$. Mikroskopische Prismen (aus Wasser). F: 139—140° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$: —56° (Wasser; c = 5,1). 1 Liter Wasser löst bei 20° 51,3 g. — Neutrales d(+)-Tartrat $2C_{14}H_{15}N + C_4H_6O_6$. Nadeln (aus Wasser). F: 220—221° (unkorr.; Bräunung und Gasentwicklung). $[\alpha]_D^{20}$: —43° (Wasser; c = 0,9). Löslich in siedendem Wasser 1:25; 1 Liter Wasser löst bei 20° 9,21 g. — Saures d(+)-Tartrat $C_{14}H_{15}N + C_4H_6O_6$. Fadenartige Krystalle (aus Alkohol). F: 160° (korr.; Gelbfärbung und Gasentwicklung). Geht beim Umkrystallisieren leicht in das neutrale Salz über.

Linksdrehender [α.β-Diphenyl-äthyl]-harnstoff $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem (—)-α.β-Diphenyl-äthylamin und Kaliumcyanat in verd. Alkohol (SÖDERQUIST, *J. pr.* [2] **101**, 307). — Nadeln (aus Wasser + Alkohol). F: 109—110° (korr.). $[\alpha]_D^{15}$: —21° (Alkohol; c = 0,4). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

2. ***1-Amino-1.1-diphenyl-äthan, α.α-Diphenyl-äthylamin*** $C_{14}H_{15}N = (C_6H_5)_2C(CH_3) \cdot NH_2$.

1-Dimethylamino-1.1-diphenyl-äthan, Dimethyl-[α.α-diphenyl-äthyl]-amin $C_{16}H_{19}N = (C_6H_5)_2C(CH_3) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* In guter Ausbeute beim Behandeln von Benzophenonmethylimidjodmethylat mit Methylmagnesiumjodid in Äther (SOMMELET, *C. r.* **183**, 303). — Prismen (aus Alkohol). F: 44—44,5°. Kp_{17}: 167—168°. — Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid α.α-Diphenyl-äthylen und N.N-Dimethyl-acetamid. Beim Erwärmen mit Methyljodid in Methanol erhält man α.α-Diphenyl-äthylen und Tetramethylammoniumjodid.

1-Anilino-1.1-diphenyl-äthan, Phenyl-[α.α-diphenyl-äthyl]-amin $C_{20}H_{19}N = (C_6H_5)_2C(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$ (vgl. H 1327). Die Verbindung von PLANCHER, RAVENNA (*R. A. L.* [5] **15** II, 560) wird von SHORT, WATT (*Soc.* **1930**, 2295) als Dypnonanil (S. 119) erkannt.

1-Dichloramino-1.1-diphenyl-äthan, α.α-Diphenyl-äthyldichloramin $C_{14}H_{13}NCl_2 = (C_6H_5)_2C(CH_3) \cdot NCl_2$. Krystalle (aus Ligroin und Alkohol). Monoklin prismatisch (FISHER, *Am. J. Sci.* [5] **10**, 201; *C.* **1925** II, 2311). Lichtbrechung der Krystalle: F. — Über Anwendung als Antiseptikum (Dichloramin M) vgl. WEISS, *Z. ang. Ch.* **40**, 399.

3. ***2-Amino-1.1-diphenyl-äthan, β.β-Diphenyl-äthylamin*** $C_{14}H_{15}N = (C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (H 1327). *B.* Neben anderen Produkten aus β-Nitro-α.α-diphenyl-äthylen bei der Reduktion mit amalgamiertem Aluminium in Äther unter zeitweiliger Kühlung (LIPP, *A.* **449**, 24). Bei der Reduktion von Diphenylacetaldoxim mit Natrium und Alkohol (LÉVY, GALLAIS, *Bl.* [4] **43**, 864). Bei der Hydrierung von Diphenylacetonitril in Gegenwart von Nickel in Alkohol, Essigester und Wasser (RUPE, GISIGER, *Helv.* 8, 341). Beim Erhitzen von α-Amino-β.β-diphenyl-propionsäure mit Diphenylamin auf 200—250° (HARINGTON, MCCARTNEY, *Soc.* **1929**, 896). Neben anderen Produkten bei der Destillation von [β.β-Diphenyl-äthyl]-urethan mit Calciumoxyd im Wasserstoffstrom bei 12 mm Druck (SIEGLITZ, *B.* **55**, 2042). — Krystallin. F: 38° (R., GI.), 39—40° (H., MCC.). Kp_4: 149° (korr.) (LI.); Kp_{11}: 170° (R., GI.). D^{20}: 1,028 (LÉ., GA.). — Das Hydrochlorid liefert beim Erhitzen mit Natriumnitrit auf 160—195° Stilben, beim Kochen in wäßr. Lösung Phenyl-benzyl-carbinol (HELLERMAN, COHN, HOEN, *Am. Soc.* **50**, 1725; vgl. LÉ., GA.). Zieht an der Luft Kohlensäure an (LI.; R., GI.; LÉ., GA.). — $C_{14}H_{15}N + HCl$. Asbestartige Nadeln (aus Alkohol + Äther), Prismen (aus wenig konz. Salzsäure), Tafeln (aus Wasser). F: 259° (H., MCC.), 263—265° (LI.). Unlöslich in Benzol (R., GI.). — $C_{14}H_{15}N + HAuCl_4$. Intensiv gelbe Blättchen (R., GI.). — $2C_{14}H_{15}N + H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Gelbe Tafeln (aus viel Wasser) (LI.). — Pikrat $C_{14}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: 212—213° (S.), 216° bis 217° (H., MCC.).

Bis-[β.β-diphenyl-äthyl]-amin $C_{28}H_{27}N = [(C_6H_5)_2CH\cdot CH_2]_2NH$. *B.* In sehr geringer Menge bei der Hydrierung von Diphenylacetonitril in Gegenwart von Nickel in Alkohol, Essigester und Wasser, neben anderen Produkten (RUPE, GISIGER, *Helv.* 8, 342). — Krystalle (aus Benzin). — $C_{28}H_{27}N + HCl$. Nadeln (aus Benzol), Krystalle (aus verd. Alkohol oder sehr verd. Salzsäure). F: 159°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. Wird durch Wasser leicht hydrolysiert.

2-Acetamino-1.1-diphenyl-äthan, Acetyl-[β.β-diphenyl-äthylamin] $C_{16}H_{17}ON = (C_6H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Amino-1.1-diphenyl-äthan beim Erhitzen mit Acetanhydrid-Eisessig in Gegenwart von trockenem Natriumacetat (LÉVY, GALLAIS, *Bl.* [4] 43, 864) oder bei kurzem Erwärmen mit Acetylchlorid in Pyridin (RUPE, GISIGER, *Helv.* 8, 342). — Nadeln (aus verd. Alkohol), Säulen (aus Äther). F: 86° (R., G.), 88° (L., G.). Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol, Äther und Aceton, unlöslich in Petroläther (L., GA.; vgl. R., GI.).

2-Benzamino-1.1-diphenyl-äthan, Benzoyl-[β.β-diphenyl-äthylamin] $C_{21}H_{19}ON = (C_6H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus β.β-Diphenyl-äthylamin und Benzoylchlorid in Pyridin (RUPE, GISIGER, *Helv.* 8, 342) oder in Natronlauge (LÉVY, GALLAIS, *Bl.* [4] 43, 865). — Nadeln (aus Alkohol). F: 143—144° (L., GA.; vgl. dazu KRABBE, *B.* 69 [1936], 1570). Schwer löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Petroläther (L., GA.).

N-[β.β-Diphenyl-äthyl]-carbamidsäure-äthylester, [β.β-Diphenyl-äthyl]-urethan $C_{17}H_{19}O_2N = (C_6H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von β.β-Diphenyl-propionsäure-azid (erhalten aus β.β-Diphenyl-propionsäure-hydrazid und Natriumnitrit in verd. Salzsäure bei 0°) mit absol. Alkohol (SIEGLITZ, *B.* 55, 2041). Aus salzsaurem β.β-Diphenyl-äthylamin und Chlorameisensäure-äthylester in Sodalösung (HELLERMAN, COHN, HOEN, *Am. Soc.* 50, 1726). — Nadeln (aus Ligroin). F: 69° (S.), 69—70° (H., C., H.). — Gibt mit nitrosen Gasen in Äther bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumsulfat unterhalb 0° N-Nitroso-N-[β.β-diphenyl-äthyl]-carbamidsäure-äthylester (H., C., H.). Liefert bei der Destillation mit Calciumoxyd im Wasserstoffstrom unter 12 mm Druck β.β-Diphenyl-äthylamin und andere Produkte (S.).

N-Phenyl-N'-[β.β-diphenyl-äthyl]-harnstoff $C_{21}H_{20}ON_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus β.β-Diphenyl-äthylamin und Phenylisocyanat in Äther (LIPP, *A.* 449, 25). — Blättchen (aus Essigester + Petroläther). F: 191—192°.

N.N'-Bis-[β.β-diphenyl-äthyl]-harnstoff $C_{29}H_{28}ON_2 = [(C_6H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot NH]_2CO$. *B.* Man führt β.β-Diphenyl-propionsäure-hydrazid mit Natriumnitrit in verd. Salzsäure bei 0° in das Azid über und kocht dieses mit verd. Alkohol; daneben entsteht [β.β-Diphenyl-äthyl]-urethan (SIEGLITZ, *B.* 55, 2042). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 198.

N-Phenyl-N'-[β.β-diphenyl-äthyl]-thioharnstoff $C_{21}H_{20}N_2S = (C_6H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus β.β-Diphenyl-äthylamin und Phenylsenföl (RUPE, GISIGER, *Helv.* 8, 342). — Blättchen (aus Alkohol oder verd. Aceton). F: 172—173° (LIPP, *A.* 449, 25), 171° (R., G.).

N-Nitroso-bis-[β.β-diphenyl-äthyl]-amin, Bis-[β.β-diphenyl-äthyl]-nitrosamin $C_{28}H_{26}ON_2 = [(C_6H_5)_2CH\cdot CH_2]_2N\cdot NO$. *B.* Aus Bis-[β.β-diphenyl-äthyl]-amin-hydrochlorid und Natriumnitrit in sehr wenig Salzsäure unter Kühlung (RUPE, GISIGER, *Helv.* 8, 343). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 179°. Leicht löslich in siedendem, schwer in kaltem Eisessig, fast unlöslich in Benzol, Alkohol und Äther.

N-Nitroso-N-[β.β-diphenyl-äthyl]-carbamidsäure-äthylester $C_{17}H_{18}O_3N_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus [β.β-Diphenyl-äthyl]-urethan und nitrosen Gasen in Äther bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumsulfat unterhalb 0° (HELLERMAN, COHN, HOEN, *Am. Soc.* 50, 1726). — Zähes gelbliches Öl. — Bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung auf die äther. Lösung bei —10° entsteht β.β-Diphenyl-diazoäthan (E II 7, 371).

4. ***4'-Amino-2-methyl-diphenylmethan*** $C_{14}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel (X = H).

$H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)X$

5-Nitro-4'-amino-2-methyl-diphenylmethan, 4-Nitro-2-[4-amino-benzyl]-toluol $C_{14}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel ($X = NO_2$) (H 1328; E I 551). *B.* Beim Behandeln von 4-Nitro-toluol mit 4-Azido-toluol in konz. Schwefelsäure unterhalb 0° (BAMBERGER, *A.* 443, 195). — Krystalle (aus Alkohol). F: 119—120°.

5. ***α-Amino-4-methyl-diphenylmethan, 4-Methyl-benzhydrylamin*** $C_{14}H_{15}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH_2$. Inaktive Form (H 1328; E I 551). Zur Darstellung durch Reduktion von 4-Methyl-benzophenon-α-oxim mit Natrium und Alkohol (vgl. E I 551) vgl. BILLON, *C. r.* 182, 471; *A. ch.* [10] 7, 336. — Krystalle. F: 40°. Kp_{760}: 296°; Kp_{14}: 172°. — $C_{14}H_{15}N + HCl$. F: 250° (Zers.).

6. ***6-Amino-3.3'-dimethyl-diphenyl*** $C_{14}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel (X = H).

4.4'-Dichlor-6-amino-3.3'-dimethyl-diphenyl $C_{14}H_{13}NCl_2$, s. nebenstehende Formel (X = Cl). *B.* Bei der Nitrierung von 4.4'-Dichlor-3.3'-dimethyl-diphenyl und anschließenden Reduktion der Nitroverbindung (I. G. Farbenind., D.R.P. 430579; *C.* **1926** II, 2229; *Frdl.* **15**, 548). — Nadeln (aus Alkohol). F: 88° (unkorr.). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: I. G. Farbenind.

7. ***4-Amino-3.4'-dimethyl-diphenyl*** $C_{14}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus o-Nitro-toluol durch Erwärmen mit Toluol und Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad (KLIEGL, HUBER, *B.* **53**, 1655). — Krystalle (aus Petroläther). F: 42—43°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

4-Acetamino-3.4'-dimethyl-diphenyl $C_{16}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-3.4'-dimethyl-diphenyl und Acetanhydrid (KLIEGL, HUBER, *B.* **53**, 1655). — Nadeln (aus Alkohol). F: 206°. Leicht löslich in Chloroform und Äther, ziemlich schwer in Benzol, Alkohol, Aceton und Eisessig.

8. ***2-Amino-4.4'-dimethyl-diphenyl*** $C_{14}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel (X = H).

2'-Nitro-2-amino-4.4'-dimethyl-diphenyl $C_{14}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel ($X = NO_2$). *B.* Aus 2.2'-Dinitro-4.4'-dimethyl-diphenyl beim Erwärmen mit Ammoniak in alkoh. Lösung unter Durchleiten von Schwefelwasserstoff auf dem Wasserbad (MASCARELLI, GATTI, *G.* **59**, 862; *R. A. L.* [6] **10**, 443). — Halbfeste Masse. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol + Äther oder aus verd. Salzsäure). F: 129—130°.

2'-Nitro-2-acetamino-4.4'-dimethyl-diphenyl $C_{16}H_{16}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Neben dem Diacetylderivat aus 2'-Nitro-2-amino-4.4'-dimethyl-diphenyl beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (MASCARELLI, GATTI, *G.* **59**, 862; *R. A. L.* [6] **10**, 443). — Hellgelbe Krystalle (aus Benzol). F: 145—146°.

2'-Nitro-2-diacetylamino-4.4'-dimethyl-diphenyl $C_{18}H_{18}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbe Krystalle (aus Petroläther). Sintert bei 105° und schmilzt bei 116—117°; löslich in Methanol und Eisessig (MASCARELLI, GATTI, *G.* **59**, 862; *R. A. L.* [6] **10**, 443).

9. ***5-Amino-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen, ar. Tetrahydro-α-anthramin*** $C_{14}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht als Hauptprodukt bei Einw. von 2 Mol Wasserstoff auf α-Anthramin in Dekalin in Gegenwart von Nickel im Autoklaven bei 200° (v. BRAUN, BAYER, *A.* **472**, 115). — Nadeln (aus Petroläther). F: 97°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln außer in kaltem Petroläther. — Färbt sich an der Luft schwach gelblichgrün. Das Sulfat liefert bei der Einw. von Nitrit in wäßr. Suspension eine bräunlichgelbe Lösung. Kuppelt mit Benzoldiazoniumchlorid zu 8-Benzolazo-5-amino-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen (Syst. Nr. 2182). — Die Salze sind schwer löslich in kaltem Wasser und werden beim Erwärmen hydrolytisch gespalten. — Pikrat. Zersetzt sich bei 180°. Schwer löslich in Alkohol.

5-Acetamino-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen $C_{16}H_{17}ON = C_{14}H_{13} \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. F: 190°; schwer löslich in Benzol (v. BRAUN, BAYER, *A.* **472**, 115).

10. ***6-Amino-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen, ar. Tetrahydro-β-anthramin*** $C_{14}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Als Hauptprodukt neben anderen Verbindungen aus β-Anthramin in Dekalin-Lösung bei der Einw. von 2 Mol Wasserstoff bei ca. 180° in Gegenwart von Nickel im Autoklaven (v. BRAUN, BAYER, *A.* **472**, 118). Aus 2-Amino-9.10-dihydro-anthracen bei der Einw. von 1 Mol Wasserstoff in Gegenwart von Nickel im Autoklaven (v. B., B., *A.* **472**, 120). — Grünliche Blättchen. F: 154°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzol und Äther. — Beständig beim Erwärmen mit 10%iger Kalilauge im Rohr auf 160°. Kuppelt mit Benzoldiazoniumchlorid zu 5-Benzolazo-6-amino-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen (Syst. Nr. 2182). Die mineralsauren Salze sind in Wasser schwer löslich. — Pikrat $C_{14}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Nadeln. Färbt sich von 200° an dunkel und zersetzt sich bei 215°.

6-Acetamino-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen $C_{16}H_{17}ON = C_{14}H_{13} \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Amino-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen bei der Einw. von Acetanhydrid oder beim Kochen mit Eisessig (v. BRAUN, BAYER, *A.* **472**, 119, 120). — Nadeln. F: 159—160°. Die Krystalle fluorescieren schwach, die Lösung stark violett.

6-[ω-Phenyl-thioureido]-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen $C_{21}H_{20}N_2S = C_{14}H_{13}\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 6-Amino-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen und Phenylsenföl (v. BRAUN, BAYER, *A.* 472, 119). — F: 127°.

4. Amine $C_{15}H_{17}N$.

1. ***1-Phenyl-3-[2-amino-phenyl]-propan*** $C_{15}H_{17}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

1-Phenyl-3-[2-dimethylamino-phenyl]-propan $C_{17}H_{21}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ (E I 552). *B.* In quantitativer Ausbeute bei der Behandlung einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 1.1-Dimethyl-2-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumchlorid (Syst. Nr. 3087) mit Natriumamalgam auf dem Wasserbad (v. BRAUN, SEEMANN, SCHULTHEISS, *B.* 55, 3810). — Kp_{10}: 175—178°. — Chloroplatinat $2C_{17}H_{21}N + H_2PtCl_6$. Gelbbraunes Pulver. F: 170°. Schwer löslich in Wasser. — Pikrat. Goldgelbe Nadeln (aus Äther). F: 110°. Leicht löslich in Alkohol.

2. ***1-Amino-1.3-diphenyl-propan, α.γ-Diphenyl-propylamin*** $C_{15}H_{17}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH_2$ (H 1329). *B.* Bei der Reduktion von Benzalacetophenon-phenylhydrazon mit Natriumamalgam in Alkohol + Eisessig (RAIFORD, DAVIS, *Am. Soc.* 50, 160). — Hydrochlorid. Nadeln. F: 195—195,5°.

2-Nitro-1-diäthylamino-1.3-diphenyl-propan $C_{19}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(NO_2)\cdot CH(C_6H_5)\cdot N(C_2H_5)_2$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. u.

3. ***2-Amino-1.3-diphenyl-propan, β.β'-Diphenyl-isopropylamin, Dibenzylmethyl-amin*** $C_{15}H_{17}N = (C_6H_5\cdot CH_2)_2CH\cdot NH_2$ (H 1329). *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von Dibenzylketoxim in wäßrig-alkoholischer Lösung an Bleikathoden (KAPLANSKY, *B.* 60, 1843).

Dibenzylmethyl-carbamidsäure-äthylester, Dibenzylmethyl-urethan $C_{18}H_{21}O_2N = (C_6H_5\cdot CH_2)_2CH\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Dibenzylmethylisocyanat mit Alkohol (POWELL, *Am. Soc.* 51, 2438). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 106—107° (unkorr.).

N-Phenyl-N'-dibenzylmethyl-harnstoff $C_{22}H_{22}ON_2 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2CH\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Dibenzylmethylisocyanat mit Anilin in Benzol (POWELL, *Am. Soc.* 51, 2438). — Nadeln (aus Benzol). F: 153—154° (unkorr.).

N.N'-Bis-dibenzylmethyl-harnstoff $C_{31}H_{32}ON_2 = [(C_6H_5\cdot CH_2)_2CH\cdot NH]_2CO$. *B.* Bei der Zersetzung des Kaliumsalzes des Dibenzylacethydroxamsäure-acetats oder -benzoats mit Wasser (JONES, SCOTT, *Am. Soc.* 44, 418). Beim Einleiten von Phosgen in eine äther. Lösung von Dibenzylmethyl-amin (J., S., *Am. Soc.* 44, 419). Beim Kochen von Dibenzylmethyl-isocyanat mit Wasser (POWELL, *Am. Soc.* 51, 2438; J., S., *Am. Soc.* 44, 418). — Nadeln (aus Alkohol oder Wasser), Krystalle (aus Benzol). F: 159° (J., S.), 160—161° (P.). Löslich in Essigester, Aceton, Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin (J., S.).

Dibenzylmethyl-isocyanat $C_{16}H_{15}ON = (C_6H_5\cdot CH_2)_2CH\cdot N{:}CO$. *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes des Dibenzylacethydroxamsäure-benzoats (JONES, SCOTT, *Am. Soc.* 44, 418). Aus Dibenzylessigsäureazid beim Aufbewahren oder beim Erwärmen (POWELL, *Am. Soc.* 51, 2438). — Dicke Flüssigkeit. Erstarrt nicht in einer Kältemischung (P.). Schwer löslich in Alkohol (P.). — Gibt bei Einw. von Wasser N.N'-Bis-dibenzylmethyl-harnstoff (J., S.).

1-Nitro-2-diäthylamino-1.3-diphenyl-propan $C_{19}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH[CH(NO_2)\cdot C_6H_5]\cdot N(C_2H_5)_2$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt s. u.

2.2'-Dinitro-dibenzylmethylamin $C_{15}H_{15}O_4N_3 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2CH\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von [2.2'-Dinitro-dibenzylmethyl]-carbamidsäure-methylester mit Schwefelsäure auf 120° (GABRIEL, WOLTER, *B.* 56, 2448). — Tafeln (aus Alkohol). F: 82—83°. Ziemlich schwer löslich in Ligroin und Äther, leicht in den übrigen Lösungsmitteln. — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor 2.2'-Diamino-dibenzylmethylamin. — Sulfat. Krystalle.

[2.2'-Dinitro-dibenzylmethyl]-carbamidsäure-methylester $C_{17}H_{17}O_6N_3 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2CH\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Bis-[2-nitro-benzyl]-acetamid (E II 9, 477) mit Natriummethylat-Lösung und Brom bis zur Lösung und folgenden kurzen Kochen (GABRIEL, WOLTER, *B.* 56, 2447). — Nadeln. F: 139°. — Liefert beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 120° 2.2'-Dinitro-dibenzylmethylamin.

4. Derivat des ***1-Amino-1.3-diphenyl-propans*** $C_{15}H_{17}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH_2$ oder des ***2-Amino-1.3-diphenyl-propans*** $C_{15}H_{17}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot NH_2$.

2(oder 1)-Nitro-1(oder 2)-diäthylamino-1.3-diphenyl-propan $C_{19}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(NO_2)\cdot CH(C_6H_5)\cdot N(C_2H_5)_2$ oder $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH[CH(NO_2)\cdot C_6H_5]\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen

von 1.3-Diphenyl-propen-pseudonitrosit (E II 5, 552) mit Diäthylamin in Alkohol (STOERMER, THIER, *B.* 58, 2612). — Gelbliche Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 93°.

5. ***2-Phenyl-1-[2-amino-phenyl]-propan, 2-[β-Phenyl-propyl]-anilin*** $C_{15}H_{17}N = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

2-Phenyl-1-[2-dimethylamino-phenyl]-propan, N.N-Dimethyl-2-[β-phenyl-propyl]-anilin $C_{17}H_{21}N = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* In geringer Menge beim Behandeln von 1.1-Dimethyl-3-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumchlorid in konzentrierter wäßriger Lösung mit Natriumamalgam auf dem Wasserbad, neben anderen Produkten (v. BRAUN, SEEMANN, SCHULTHEISS, *B.* 55, 3813). — Flüssig. — Chloroplatinat $2C_{17}H_{21}N + H_2PtCl_6$. F: 181°. — Pikrat $C_{17}H_{21}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 166—167°.

6. ***3-Amino-1.2-diphenyl-propan, β.γ-Diphenyl-propylamin*** $C_{15}H_{17}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot NH_2$ (H 1329). *B.* Bei der Hydrierung von α-Phenyl-cis-zimtsäurenitril in Gegenwart von Nickel unter Druck bei ca. 210° in 60% Ausbeute (v. BRAUN, BAYER, CASSEL, *B.* 60, 2607). — Kp_{12}: 182°.

3-Dimethylamino-1.2-diphenyl-propan, Dimethyl-[β.γ-diphenyl-propyl]-amin $C_{17}H_{21}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Behandlung einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 1.1-Dimethyl-3-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumchlorid (Syst. Nr. 3087) mit Natriumamalgam auf dem Wasserbad, neben anderen Produkten (v. BRAUN, SEEMANN, SCHULTHEISS, *B.* 55, 3814).

Trimethyl-[β.γ-diphenyl-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_{18}H_{25}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Dimethyl-[β.γ-diphenyl-propyl]-amin und Methyljodid in Äther (v. BRAUN, SEEMANN, SCHULTHEISS, *B.* 55, 3813). — Das Hydroxyd liefert bei der Destillation im Vakuum α-Benzyl-styrol. — Jodid. Sehr hygroskopisch. — Chloroaurat $C_{18}H_{24}N\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 164°. — Chloroplatinat $2C_{18}H_{24}N\cdot Cl + PtCl_4$. Fahlgelbes Pulver. F: 236°.

Bis-[β.γ-diphenyl-propyl]-amin $C_{30}H_{31}N = [C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2]_2NH$. *B.* In geringer Menge aus α-Phenyl-cis-zimtsäurenitril bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel bei ca. 210° (v. BRAUN, BAYER, CASSEL, *B.* 60, 2607). — Kp_{12}: ca. 282°.

3-Benzamino-1.2-diphenyl-propan, Benzoyl-[β.γ-diphenyl-propylamin] $C_{22}H_{21}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Dickes Öl. Kp_{11}: ca. 280° (v. BRAUN, BAYER, CASSEL, *B.* 60, 2608). — Liefert beim Verschmelzen mit 1 Mol Phosphorpentachlorid Benzonitril, β.γ-Diphenyl-propylchlorid und andere Produkte (v. B., B., C.); beim Erhitzen größerer Mengen mit Phosphorpentachlorid konnte α-Methyl-stilben erhalten werden (v. B., MANZ, *A.* 468, 264).

N-p-Toluolsulfonyl-N-[β.γ-diphenyl-propyl]-glycin $C_{24}H_{25}O_4NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot N(SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Eindampfen des aus β.γ-Diphenyl-propylamin und Bromessigester in Benzol erhaltenen [β.γ-Diphenyl-propyl]-glycin-äthylesters mit konz. Salzsäure und Umsetzen des Reaktionsprodukts in alkal. Lösung mit p-Toluolsulfochlorid (v. BRAUN, BAYER, CASSEL, *B.* 60, 2608). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 135°. — Liefert bei der Einw. von P_2O_5 in siedendem Xylol 2-p-Toluolsulfonyl-4-benzyl-1.2.3.4-tetrahydroisochinolin.

7. ***2-Amino-1.1-diphenyl-propan, β.β-Diphenyl-isopropylamin*** $C_{15}H_{17}N = (C_6H_5)_2CH\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von α.α-Diphenyl-aceton-oxim mit Natrium und absol. Alkohol (LÉVY, GALLAIS, ABRAGAM, *Bl.* [4] 43, 872). — Nadeln (aus Petroläther). F: 62—63°. Kp_{21-23}: 176—179°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Das Hydrochlorid gibt mit salpetriger Säure in Essigsäure 3.3-Diphenyl-propen-(1) (E II 5, 555). — $C_{15}H_{17}N + HCl$. Nadeln. F: 280—282°. Löslich in Wasser und Alkohol.

2-Acetamino-1.1-diphenyl-propan, Acetyl-[β.β-diphenyl-isopropylamin] $C_{17}H_{19}ON = (C_6H_5)_2CH\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Krystalle (aus Äther). F: 107—108°; leicht löslich in Alkohol und Äther (LÉVY, GALLAIS, ABRAGAM, *Bl.* [4] 43, 873).

2-Benzamino-1.1-diphenyl-propan, Benzoyl-[β.β-diphenyl-isopropylamin] $C_{22}H_{21}ON = (C_6H_5)_2CH\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 203—204°; unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Äther (LÉVY, GALLAIS, ABRAGAM, *Bl.* [4] 43, 873).

8. ***1-Amino-2.2-diphenyl-propan, β.β-Diphenyl-propylamin*** $C_{15}H_{17}N = (C_6H_5)_2C(CH_3)\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von α.α-Diphenyl-propionaldehyd-oxim mit Natrium und absol. Alkohol (LÉVY, GALLAIS, *Bl.* [4] 43, 865). — Kp_{22}: 179—182°. D^{18}: 1,027. Zieht Kohlendioxyd aus der Luft an. — Das Hydrochlorid liefert mit Natriumnitrit in verd. Essigsäure α-Methyl-stilben. — $C_{15}H_{17}N + HCl$. Nadeln (aus absol. Alkohol + Äther). F: 261° bis 263°. Ziemlich löslich in Wasser und Alkohol.

1 - Acetamino - 2.2 - diphenyl - propan, Acetyl - [β.β - diphenyl - propylamin] $C_{17}H_{19}ON$ = $(C_6H_5)_2C(CH_3)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Nadeln. F: 106—107°; leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Petroläther (Lévy, Gallais, *Bl.* [4] 43, 866).

1 - Benzamino - 2.2 - diphenyl - propan, Benzoyl - [β.β - diphenyl - propylamin] $C_{22}H_{21}ON$ = $(C_6H_5)_2C(CH_3)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Amino-2.2-diphenyl-propan und Benzoylchlorid (Lévy, Gallais, *Bl.* [4] 43, 866). — Nadeln (aus Alkohol). F: 82—83°. Löslich in Äther und Chloroform.

5. Amine $C_{16}H_{19}N$.

1. ***1 - Amino - 2.2 - diphenyl - butan, β.β - Diphenyl - butylamin*** $C_{16}H_{19}N$ = $(C_6H_5)_2C(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 2.2-Diphenyl-butanal-(1)-oxim mit Natrium und absol. Alkohol (Lévy, Gallais, *Bl.* [4] 43, 866). — Kp_{24}: 125°. D^{20}: 1,20. Zieht Kohlendioxyd an. — Das Hydrochlorid liefert mit Natriumnitrit in verd. Essigsäure α-Äthylstilben. — $C_{16}H_{19}N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 252°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in wäßr. Äther, unlöslich in wasserfreiem Äther.

1 - Acetamino - 2.2 - diphenyl - butan, Acetyl - [β.β - diphenyl - butylamin] $C_{18}H_{21}ON$ = $(C_6H_5)_2C(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 114°; löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (Lévy, Gallais, *Bl.* [4] 43, 866).

1 - Benzamino - 2.2 - diphenyl - butan, Benzoyl - [β.β - diphenyl - butylamin] $C_{23}H_{23}ON$ = $(C_6H_5)_2C(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 144—145°; leicht löslich in Äther, schwer in Alkohol (Lévy, Gallais, *Bl.* [4] 43, 867).

2. ***1-Amino-2-phenyl-2-p-tolyl-propan, β - Phenyl - β - p - tolyl - propylamin*** $C_{16}H_{19}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3)(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Bei wiederholter Reduktion von α-Phenyl-α-p-tolyl-propionsäure-amid mit Natrium und Alkohol, neben anderen Produkten (Ramart, Amagat, *A. ch.* [10] 8, 295, 324). — $2\,C_{16}H_{19}N + H_2PtCl_6$.

3. ***2¹ (oder 3¹)-Amino-2.4.4′ (oder 3.4.4′) -trimethyl-diphenylmethan*** $C_{16}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel.

$CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot$ [Benzolring] $\cdot CH_3$, mit $CH_2\cdot NH_2$

2¹ (oder 3¹)- Dimethylamino - 2.4.4′ (oder 3.4.4′)- trimethyl - diphenylmethan, 4.4′- Dimethyl - 2 (oder 3) - dimethylaminomethyl-diphenylmethan $C_{18}H_{23}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Dimethylamin auf 2¹ (oder 3¹)-Chlor-2.4.4′ (oder 3.4.4′)-trimethyl-diphenylmethan (E II 5, 522) (Sommelet, *C. r.* 180, 1350). — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol + Äther).

6. Amine $C_{17}H_{21}N$.

1-Amino-2-phenyl-2-benzyl-butan, 2-Aminomethyl-1.2-diphenyl-butan, β-Phenyl-β-benzyl-butylamin $C_{17}H_{21}N = CH_3\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Reduktion von α-Phenyl-α-benzyl-buttersäurenitril mit Natrium und Alkohol (Blondeau, *A. ch.* [10] 2, 38). Entsteht analog in geringer Menge aus α-Phenyl-α-benzyl-buttersäureamid (B., *C. r.* 174, 1426; *A. ch.* [10] 2, 26). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{10}: 193°; zieht Kohlendioxyd aus der Luft rasch an (B., *A. ch.* [10] 2, 27). — Salze: B., *A. ch.* [10] 2, 27. — $C_{17}H_{21}N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Petroläther). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Methanol und Alkohol, unlöslich in Äther. — $2\,C_{17}H_{21}N + H_2PtCl_6$. Orangegelbes Pulver. — Acetat $C_{17}H_{21}N + C_2H_4O_2$. Krystalle. F: 85°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, schwerer in Äther und Petroläther.

7. Amine $C_{18}H_{23}N$.

2-Amino-1.3-di-Δ¹-cyclohexenyl-benzol, 2.6 - Di - Δ¹ - cyclohexenyl - anilin $C_{18}H_{23}N$, s. nebenstehende Formel (X = H).

$H_2C<^{CH_2\cdot CH}_{CH_2\cdot CH_2}>C\cdot$ [Benzolring mit NH_2 und X] $\cdot C<^{CH\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}>CH_2$

5 - Chlor - 2 - amino - 1.3 - di - Δ¹ - cyclohexenyl-benzol $C_{18}H_{22}NCl$, s. nebenstehende Formel (X = Cl). *B.* In sehr geringer Menge beim Erhitzen von Cyclohexanon mit 4-Chlor-anilin in salzsaurer Lösung (v. Braun, *A.* 472, 25, 34). — Dicke Flüssigkeit. Kp_1: etwa 180°.

8. Amine $C_{19}H_{25}N$.

1. ***3-Aminomethyl-1.6-diphenyl-hexan, ε-Phenyl-β-[β-phenäthyl]-n-amyl]-amin*** $C_{19}H_{25}N = C_6H_5\cdot [CH_2]_3\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot NH_2$.

3-Dimethylaminomethyl-1.6-diphenyl-hexan, Dimethyl-[ε-phenyl-β-(β-phenäthyl)-n-amyl]-amin $C_{21}H_{29}N = C_6H_5\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* In geringer Menge bei der Destillation von Trimethyl-[ε-phenyl-β-(β-phenäthyl)-n-amyl]-ammoniumhydroxyd mit konz. Kalilauge unter gewöhnlichem Druck (v. BRAUN, TEUFFERT, *B.* **62**, 240). — Öl. $Kp_{0,7}$: ca. 200°. — Pikrat. Krystalle. F: 109°.

Trimethyl-[ε-phenyl-β-(β-phenäthyl)-n-amyl]-ammoniumhydroxyd $C_{22}H_{33}ON = C_6H_5\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht bei langem Erhitzen von 3-Brommethyl-1.6-diphenyl-hexan (E II **5**, 527) mit Trimethylamin im Rohr auf 100° (v. BRAUN, TEUFFERT, *B.* **62**, 240). — Die freie Base liefert bei der Destillation mit konz. Kalilauge unter gewöhnlichem Druck neben wenig Dimethyl-[ε-phenyl-β-(β-phenäthyl)-n-amyl]-amin hauptsächlich 1.6-Diphenyl-3-methylen-hexan (E II **5**, 565). — Bromid. Sehr hygroskopisch.

2. ***5-Amino-1-methyl-2.4-di-Δ¹-cyclohexenyl-benzol, 5-Amino-2.4-di-Δ¹-cyclohexenyl-toluol, 5-Methyl-2.4-di-Δ¹-cyclohexenyl-anilin*** $C_{19}H_{25}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von m-Toluidin und Cyclohexanon in salzsaurer Lösung auf 160° (v. BRAUN, *A.* **472**, 25, 33). — Dickes gelbliches Öl. Kp_{12}: 230—235°. — Pikrat. F: 176—177°.

3. ***4-Amino-1-methyl-3.5-di-Δ¹-cyclohexenyl-benzol, 4-Amino-3.5-di-Δ¹-cyclohexenyl-toluol, 4-Methyl-2.6-di-Δ¹-cyclohexenyl-anilin*** $C_{19}H_{25}N$, s. nebenstehende Formel (R = H). *B.* Beim Erhitzen von p-Toluidin mit Cyclohexanon in salzsaurer Lösung auf 160° (v. BRAUN, *A.* **472**, 25, 34). — Krystalle. F: 60°. Kp_{13}: 228°. — Pikrat. Krystalle. F: 192°.

4-Benzamino-3.5-di-Δ¹-cyclohexenyl-toluol $C_{26}H_{29}ON$, s. obenstehende Formel ($R = C_6H_5\cdot CO$). F: 69° (v. BRAUN, *A.* **472**, 34). [OTT]

9. Monoamine $C_nH_{2n-15}N$.

1. Amine $C_{13}H_{11}N$.

1. ***2-Amino-fluoren*** $C_{13}H_{11}N$, Formel I (H 1331; E I 552). *B.* Beim Erhitzen von 2-Brom-fluoren mit wäßr. Ammoniak in Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid auf ca. 240° (COURTOT, VIGNATI, *Bl.* [4] **41**, 61; C., *A. ch.* [10] **14** [1930], 56). Beim Kochen von 9-Brom-2-nitro-fluoren mit Zinkstaub und konz. Salzsäure in Eisessig (KORCZYNSKI, KARLOWSKA, KIERZEK, *Bl.* [4] **41**, 71). — *Darst.* durch Reduktion von 2-Nitro-fluoren mit Zinkstaub und Calciumchlorid in siedendem verdünntem Alkohol (vgl. H 1331): KUHN, *Org. Synth.* **13** [1933], 75; Coll. Vol. II [1943], 448. — F: 129° (korr.) (GUGLIALMELLI, NOVELLI, *An. Asoc. quim. arg.* **15**, 287; *C.* **1928** I, 2823), 126° (C., V.; C.). — Das Hydrochlorid liefert mit 6 Atomen Brom in Eisessig x-Tribrom-2-amino-fluoren (ECKERT, LANGECKER, *J. pr.* [2] **118**, 276).

2-[2.4-Dinitro-anilino]-fluoren $C_{19}H_{13}O_4N_3 = C_{13}H_9\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Durch Kochen von 2-Amino-fluoren mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und Natriumacetat in Alkohol (ANASTASI, GUGLIALMELLI, *An. Asoc. quim. arg.* **16**, 125; *C.* **1929** I, 2054). — Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 217°. Schwer löslich in kaltem Eisessig, löslich in heißem Benzol, sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

N.N'-Di-fluorenyl-(2)-thioharnstoff $C_{27}H_{20}N_2S = (C_{13}H_9\cdot NH)_2CS$. *B.* Aus 2-Amino-fluoren und Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Jod in Pyridin (GUGLIALMELLI, NOVELLI, *An. Asoc. quim. arg.* **15**, 287; *C.* **1928** I, 2823). — Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 245°. Löslich in Nitrobenzol, fast unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln. — Bei der Destillation mit Phosphorpentoxyd erhält man bei 70—80° schmelzende, lichtempfindliche Krystalle (vielleicht Fluorenyl-(2)-senföl $C_{13}H_9\cdot N{:}CS$).

I. II. III.

7-Chlor-2-amino-fluoren $C_{13}H_{10}NCl$, Formel II (X = Cl). *B.* Durch Reduktion von 7-Chlor-2-nitro-fluoren mit Zinkstaub in wäßrig-alkoholischem Ammoniak auf dem Wasserbad (COURTOT, VIGNATI, *C. r.* **184**, 1180; C., *A. ch.* [10] **14** [1930], 104). — Krystalle (aus verd.

Alkohol). F: 134°. 1 g löst sich bei 18° in 60 g Alkohol, 22 g Benzol und 20 g Chloroform. — Färbt sich bei längerem Aufbewahren an der Luft gelb. — $C_{13}H_{10}NCl + HCl$. Krystalle.

7-Brom-2-amino-fluoren $C_{13}H_{10}NBr$, Formel II auf S. 779 (X = Br). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (COURTOT, VIGNATI, *Bl.* [4] **41**, 63; C., *A. ch.* [10] **14** [1930], 110). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 146°. 1 g löst sich bei 18° in 100 g Alkohol, 35 g Benzol und 25 g Chloroform. — Färbt sich an der Luft langsamer gelb als 7-Chlor-2-amino-fluoren. — $C_{13}H_{10}NBr + HCl$. Krystalle.

x-Tribrom-2-amino-fluoren $C_{13}H_8NBr_3 = C_{13}H_6Br_3 \cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Amino-fluoren-hydrochlorid und 6 Atomen Brom in Eisessig (ECKERT, LANGECKER, *J. pr.* [2] **118**, 276). — Nadeln (aus Eisessig). F: 198°.

3-Nitro-2-amino-fluoren $C_{13}H_{10}O_2N_2$, Formel III auf S. 779 (H 1331). Zur Konstitution vgl. a. BARDOUT, *An. Asoc. quim. arg.* **19** [1931], 117; *C.* **1932** I, 941. — Zur Bildung aus 2-Acetamino-fluoren vgl. a. GUGLIALMELLI, Mitarb., *An. Asoc. quim. arg.* **15**, 337; *C.* **1928** II, 987; ECKERT, LANGECKER, *J. pr.* [2] **118**, 265. — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 203° (G., Mitarb.). Sehr schwer löslich in konz. Salzsäure (G., Mitarb.).

N.N'-Bis-[3-nitro-fluorenyl-(2)]-thioharnstoff $C_{27}H_{18}O_4N_4S = (O_2N \cdot C_{13}H_8 \cdot NH)_2CS$. *B.* Aus 3-Nitro-2-amino-fluoren beim Kochen mit Thiophosgen in Toluol oder beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff und Jod in Pyridin (GUGLIALMELLI, Mitarb., *An. Asoc. quim. arg.* **15**, 337; *C.* **1928** II, 987). — Schmilzt nicht bis 330°. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

7-Nitro-2-amino-fluoren $C_{13}H_{10}O_2N_2$, Formel II auf S. 779 (X = NO_2) (H 1331). Zur Bildung aus 2-Amino-fluoren vgl. GUGLIALMELLI, Mitarb., *An. Asoc. quim. arg.* **15**, 337; *C.* **1928** II, 987; ECKERT, LANGECKER, *J. pr.* [2] **118**, 265. — Gelbe Prismen. F: 229—232° (korr.) (G., Mitarb.). Löslich in konz. Salzsäure (G., Mitarb.).

2. ***9-Amino-fluoren, Fluorenyl-(9)-amin*** $C_{13}H_{11}N = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot NH_2$ (H 1331; E I 553). *B.* Bei der Reduktion von Fluorenon-oxim mit Natriumamalgam und 96%igem Alkohol unterhalb 30° (KUHN, JACOB, *B.* **58**, 1439). Zur Bildung durch Reduktion von Fluorenon-oxim mit Zink und Eisessig (H 1331) vgl. K., J., *B.* **58**, 1437; INGOLD, WILSON, *Soc.* **1933**, 1499; zur entsprechenden Bildung aus Fluorenon-azin (E I 553) vgl. K., J., *B.* **58**, 1439. — Rhombisch(?) (BEGER, *B.* **59**, 634 Anm. 17). F: 64° (unkorr.) (K., J.), 62—63° (I., WI.). Schwer löslich in kaltem Tetrachlorkohlenstoff; beim Erwärmen erfolgt Lösung unter Umsetzung (K., J.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos und wird beim Erhitzen tief blau (K., J., *B.* **58**, 1438). — 9-Amino-fluoren gibt an der Luft beim Bestrahlen mit Sonnenlicht oder auch mit ultraviolettem Licht Tetra-fluorenyl-(9)-hydrazin (Syst. Nr. 2075) und Ammoniak sowie Fluorenon und Difluorenyliden (GOLDSCHMIDT, REICHEL, *A.* **456**, 159; vgl. G., BEUSCHEL, *A.* **447**, 209); Tetra-fluorenyl-(9)-hydrazin und Ammoniak entstehen auch beim Leiten von Sauerstoff durch geschmolzenes 9-Amino-fluoren (G., R., *A.* **456**, 161). Wird von Permanganat in Aceton bei 0° zu Fluorenon-imid dehydriert (G., B., *A.* **447**, 204). Nimmt sehr leicht Kohlendioxyd auf unter Bildung von fluorenyl-(9)-carbamidsaurem 9-Amino-fluoren (S. 781) (KLIEGL, WÜNSCH, WEIGELE, *B.* **59**, 641). — Gibt beim Erwärmen mit Ninhydrin in Alkohol eine violettblaue Färbung, die beim Aufbewahren in Orange umschlägt (K., J.). — Hydrochlorid $C_{13}H_{11}N + HCl$ (H 1331; E I 553). Rhombisch (?) (BEGER, *B.* **59**, 634 Anm. 17). F: 257° (Zers.) (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 295), 255° (unkorr.) (K., J., *B.* **58**, 1438).

9-Dimethylamino-fluoren $C_{15}H_{15}N = C_{13}H_9 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Erwärmen von 9-Brom-fluoren mit wäßrig-alkoholischer Dimethylamin-Lösung auf 70—80° (INGOLD, JESSOP, *Soc.* **1929**, 2361). Eine weitere Bildung s. im folgenden Artikel. — Nadeln. F: 49—50°. Destillierbar. Sehr leicht löslich in wasserfreien Lösungsmitteln. — Pikrat $C_{15}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Blättchen (aus Alkohol). F: 203—204°.

Trimethyl-fluorenyl-(9)-ammoniumhydroxyd $C_{16}H_{19}ON = C_{13}H_9 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht beim Erwärmen von 9-Brom-fluoren mit Trimethylamin in verd. Alkohol auf 50° (INGOLD, JESSOP, *Soc.* **1929**, 2359). — Die aus dem Bromid und Silberoxyd erhaltene freie Base zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von Difluorenyliden (E II **5**, 699) und Trimethylamin, geringen Mengen 9-Dimethylamino-fluoren und Di-fluorenyl-(9)-äther und anderer Produkte. — Bromid $C_{16}H_{18}N \cdot Br$. F: 189—190° (Zers.). — Pikrat $C_{16}H_{18}N \cdot C_6H_2O_7N_3$. Tafeln (aus Alkohol). F: 175°.

Triäthyl-fluorenyl-(9)-ammoniumhydroxyd $C_{19}H_{25}ON = C_{13}H_9 \cdot N(C_2H_5)_3 \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus 9-Brom-fluoren und Triäthylamin in siedendem Alkohol (INGOLD, JESSOP, *Soc.* **1929**, 2361). — Die freie Base gibt bei der Destillation hauptsächlich Difluorenyliden und Triäthylamin. — Pikrat $C_{19}H_{24}N \cdot C_6H_2O_7N_3$. Tafeln (aus Alkohol). F: 166°.

9-Anilino-fluoren $C_{19}H_{15}N = C_{13}H_9 \cdot NH \cdot C_6H_5$ (E I 553). *B.* Aus 9-Chlor-fluoren und Anilin bei 50—60° (COURTOT, PETITCOLAS, *C. r.* **180**, 298) oder in siedendem Xylol (KLIEGL, WÜNSCH, WEIGELE, *B.* **59**, 638). Beim Erhitzen von 9-Acetoxy-fluoren-carbonsäure-(9)-[9-carboxy-fluorenyl-(9)-ester] (E II **10**, 232) mit Anilin auf 130° (KL., W., W.). Beim Behandeln von Fluorenon-anil (S. 118) mit Natrium in Äther und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Alkohol (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 292). — Nadeln (aus Isoamylalkohol). F: 124° (SCH., B.), 121° bis 122° (KL., W., W.). Leicht löslich in Äther und Benzol, schwerer in Eisessig und Alkohol; löst sich in konz. Schwefelsäure mit grünblauer Farbe (KL., W., W.).

9-[4-Nitro-anilino]-fluoren $C_{19}H_{14}O_2N_2 = C_{13}H_9 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 9-Chlor-fluoren und 4-Nitro-anilin bei 140—145° (COURTOT, PETITCOLAS, *C. r.* **180**, 298). — Gelbe Nadeln (aus Äther). F: 225°.

9-p-Toluidino-fluoren $C_{20}H_{17}N = C_{13}H_9 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 9-Chlor-fluoren und p-Toluidin bei 50—60° (COURTOT, PETITCOLAS, *C. r.* **180**, 298). — Nadeln. F: 124°.

9-α-Naphthylamino-fluoren $C_{23}H_{17}N = C_{13}H_9 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus 9-Chlor-fluoren und α-Naphthylamin auf dem Wasserbad (COURTOT, PETITCOLAS, *C. r.* **180**, 298). — Nadeln (aus Alkohol). F: 172°.

Di-fluorenyl-(9)-amin $C_{26}H_{19}N = (C_{13}H_9)_2NH$ (E I 553). *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von wasserfreiem Ammoniak auf 9-Chlor-fluoren (COURTOT, PETITCOLAS, *C. r.* **180**, 298). Bei der Reduktion von Tetra-fluorenyl-(9)-hydrazin in Benzol mit Zinkstaub und konz. Ammoniak in der Wärme (GOLDSCHMIDT, REICHEL, *A.* **456**, 163). — Krystalle (aus Alkohol). F: 198° (G., R.; vgl. SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 296).

9-Acetamino-fluoren $C_{15}H_{13}ON = C_{13}H_9 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 1331; E I 553). *B.* Neben 9-Amino-fluoren und geringen Mengen anderer Produkte bei der Reduktion von Fluorenon-oxim oder Fluorenon-azin mit Zinkstaub in siedendem Eisessig (KUHN, JACOB, *B.* **58**, 1437, 1439; vgl. KLIEGL, WÜNSCH, WEIGELE, *B.* **59**, 635). Neben Fluorenon beim Erhitzen von Tetra-fluorenyl-(9)-hydrazin mit Eisessig (GOLDSCHMIDT, REICHEL, *A.* **456**, 166). — Krystalle (aus Eisessig). F: 262° (korr.) (KUHN, J.), 259—260° (unkorr.) (KLIEGL, WÜNSCH, WEIGELE, *B.* **59**, 635). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe (G., R.). — Gibt mit Brom in heißem Eisessig 2.7-Dibrom-9-acetamino-fluoren (ECKERT, GANZMÜLLER, *J. pr.* [2] **123**, 331).

Fluorenyl-(9)-carbamidsäure $C_{14}H_{11}O_2N = C_{13}H_9 \cdot NH \cdot CO_2H$. — Salz des 9-Amino-fluorens $C_{13}H_{11}N + C_{14}H_{11}O_2N$. *B.* Aus 9-Amino-fluoren bei längerem Aufbewahren an der Luft oder beim Einleiten von Kohlendioxyd in die äther. Lösung (KLIEGL, WÜNSCH, WEIGELE, *B.* **59**, 634, 641; vgl. SCHMIDT, STÜTZEL, *B.* **41** [1908], 1248; KUHN, JACOB, *B.* **58**, 1436). Amorph. Schmilzt bei ca. 124—125° zu einer grünen Flüssigkeit (KL., W., W.). Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren unter Grünfärbung und Bildung von Fluorenon (KL., W., W.).

N.N-Dimethyl-N'-fluorenyl-(9)-harnstoff $C_{16}H_{16}ON_2 = C_{13}H_9 \cdot NH \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 9-Amino-fluoren und Dimethylcarbamidsäure-chlorid in Äther (KUHN, JACOB, *B.* **58**, 1438). — Prismen (aus 80%igem Methanol). F: 158—159°. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine blaue Färbung.

2.7-Dibrom-9-acetamino-fluoren $C_{15}H_{11}ONBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 9-Acetamino-fluoren und Brom in Eisessig auf dem Wasserbad (ECKERT, GANZMÜLLER, *J. pr.* [2] **123**, 331). — Nadeln (aus Eisessig oder Acetanhydrid). F: 268° (Zers.; in geschlossener Capillare). Leicht löslich in Eisessig. — Wird durch Chromschwefelsäure in Eisessig auf dem Wasserbad zu 2.7-Dibrom-fluorenon oxydiert.

NH·CO·CH₃ / Br· [Fluoren-Gerüst mit CH] ·Br

2. Amine $C_{14}H_{13}N$.

1. ***2-Amino-stilben*** $C_{14}H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (H 1332; E I 553). Die im Hauptwerk und Ergänzungswerk I beschriebenen Präparate besitzen die trans-Konfiguration (TAYLOR, HOBSON, *Soc.* **1936**, 182; RUGGLI, STAUB, *Helv.* **19** [1936], 1289; **20** [1937], 37). — cis-2-Amino-stilben ist ein hellgelbes Öl; Kp_{11}: 180—181° (R., ST., *Helv.* **20**, 37); das Hydrochlorid schmilzt bei 208—209° (T., H.).

4-Nitro-2-amino-stilben $C_{14}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (H 1332). *B.* Entsteht aus 2.4-Dinitro-stilben auch bei der Einw. von Phenylhydrazin in siedendem Benzol (STOERMER, OEHLERT, *B.* **55**, 1237, 1238).

NH_2 / $C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot$ [Benzolring] $\cdot NO_2$

4-Nitro-2-methylamino-stilben $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Neben 4-Nitro-2-dimethylamino-stilben beim Erwärmen von 4-Nitro-2-amino-stilben mit Dimethylsulfat und Natronlauge (NEBER, Mitarb., *A.* **471**, 137). — Dunkelrote Nadeln (aus Methanol). F: 172°. In Methanol schwerer löslich als das Dimethylderivat. — Hydrochlorid. Gelb. Schwer löslich.

4-Nitro-2-dimethylamino-stilben $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 75° (NEBER, Mitarb., *A.* 471, 138).

4-Nitro-2-methylnitrosamino-stilben $C_{15}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N(CH_3)\cdot NO$. *B.* Beim Behandeln von 4-Nitro-2-methylamino-stilben mit Natriumnitrit-Lösung und konz. Salzsäure in der Kälte (NEBER, Mitarb., *A.* **471**, 138). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 175°. — Liefert bei der Einw. von Brom in Chloroform das Hydrobromid des 5-Nitroso-4-nitro-2-methylamino-stilbendibromids (E II 7, 665).

2. ***4-Amino-stilben*** $C_{14}H_{13}N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

a) ***trans-4-Amino-stilben*** $C_{14}H_{13}N = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH \\ \| \\ HC\cdot C_6H_4\cdot NH_2 \end{matrix}$ (E I 553). Zur Konfiguration vgl. STOERMER, OEHLERT, *B.* **55**, 1234; WEYGAND, GABLER, *B.* **71** [1938], 2476. — *B.* Durch Reduktion von trans-4-Nitro-stilben (F: 157°) mit Eisen(II)-sulfat in wäßrig-alkoholischem Ammoniak (ST., OE., *B.* **55**, 1239). Bildung aus cis-4-Amino-stilben s. u. bei diesem. — F: 151° (ST., OE.; W., G., *B.* **71**, 2478).

trans-4-Dimethylamino-stilben $C_{16}H_{17}N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ (H 1332). *B.* Beim Erhitzen von Phenylessigsäure und 4-Dimethylamino-benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin auf 160° (DEY, ROW, *J. indian chem. Soc.* **1**, 285; *C.* **1925** II, 1763). — F: 150° (D., R.). Fluoresciert in Benzollösung blauviolett (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 169).

trans-4-Acetamino-stilben $C_{16}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (E I 553). *B.* Aus cis-4-Acetamino-stilben (s. u.) in Gegenwart von Jod in Benzol am Sonnenlicht (STOERMER, OEHLERT, *B.* **55**, 1240).

trans-4-Benzamino-stilben $C_{21}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (E I 553). *B.* Beim Behandeln von cis-4-Amino-stilben mit Benzoylchlorid in Natronlauge (STOERMER, OEHLERT, *B.* **55**, 1240). Aus cis-4-Benzamino-stilben beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Belichten in Gegenwart von Jod in Benzol (ST., OE.). — Löst sich bei 26° zu 0,11% in Benzol.

b) ***cis-4-Amino-stilben*** $C_{14}H_{13}N = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH \\ \| \\ H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH \end{matrix}$. *B.* Durch Reduktion von cis-4-Nitro-stilben (F: 65°) mit Eisen(II)-sulfat und wäßrig-alkoholischem Ammoniak auf dem Wasserbad (WEYGAND, GABLER, *B.* **71** [1938], 2477; vgl. STOERMER, OEHLERT, *B.* **55**, 1240). — Gelbliches, dickflüssiges Öl. $Kp_{0,2}$: 147—150° (W., G.). Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (ST., OE.). — Lagert sich beim Belichten bei Gegenwart von Jod in Benzol (ST., OE.) oder beim Erhitzen mit etwas Jod auf 140—150° (W., G.) in trans-4-Amino-stilben um. Gibt mit Acetanhydrid in Pyridin cis-4-Acetamino-stilben, mit Benzoylchlorid in Pyridin cis- und trans-, in Natronlauge nur trans-4-Benzamino-stilben (ST., OE.). Gibt mit konz. Salzsäure in Alkohol das Hydrochlorid des trans-4-Amino-stilbens (?) (ST., OE.).

cis-4-Acetamino-stilben $C_{16}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus cis-4-Amino-stilben und Acetanhydrid in Pyridin (STOERMER, OEHLERT, *B.* **55**, 1240). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 134°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schwerer in Äther, unlöslich in Wasser. — Lagert sich beim Belichten, namentlich in Gegenwart von Jod in Benzol, in trans-4-Acetamino-stilben um.

cis-4-Benzamino-stilben $C_{21}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Neben trans-4-Benzamino-stilben aus cis-4-Amino-stilben und Benzoylchlorid in Pyridin (STOERMER, OEHLERT, *B.* **55**, 1240). — Nadeln (aus Benzol). F: 154°. Löst sich bei 26° zu 0,75% in Benzol; schwer löslich in Äther und Alkohol. — Lagert sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Belichten bei Gegenwart von Jod in Benzol in die trans-Form um.

c) ***Substitutionsprodukte des 4-Amino-stilbens.***

2-Nitro-4-amino-stilben $C_{14}H_{12}O_2N_2$, Formel I (H 1332). *B.* Bei der Reduktion von höherschmelzendem oder niedrigerschmelzendem 2.4-Dinitro-stilben mit Schwefelammonium in alkoh. Lösung (STOERMER, OEHLERT, *B.* **55**, 1236).

4'-Nitro-4-dimethylamino-stilben $C_{16}H_{16}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ (E I 553). Löst sich in Hexan blaßgelb mit blaugrüner Fluorescenz, in Tetrachlorkohlenstoff blaßgelb mit gelbgrüner Fluorescenz, in Nitromethan mit roter Farbe und tiefroter Fluorescenz (DILTHEY, WIZINGER, *J. pr.* [2] **118**, 346; vgl. KAUFFMANN, *B.* **49** [1916], 1325; **54**, 798).

2'.4'-Dinitro-4-dimethylamino-stilben $C_{16}H_{15}O_4N_3$, Formel II (H 1333). Zur Bildung aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd und 2.4-Dinitro-toluol vgl. NISBET, *Soc.* **1927**, 2083.— Schwarze Tafeln (aus Eisessig). — $2\,C_{16}H_{15}O_4N_3 + H_2PtCl_6$. Gelblichbraune Nadeln. F: 211°.

3. ***α-Phenyl-α-[4-amino-phenyl]-äthylen*** $C_{14}H_{13}N = C_6H_5\cdot C(:CH_2)\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

α-Phenyl-α-[4-dimethylamino-phenyl]-äthylen $C_{16}H_{17}N = C_6H_5\cdot C(:CH_2)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ (H 1333). Eine Verbindung, der diese Konstitution zugeschrieben wird, entsteht neben überwiegenden Mengen 1-Phenyl-1.1-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-äthan beim Erhitzen von Acetophenon mit 2 Mol Dimethylanilin und konz. Salzsäure auf 160—170° (v. BRAUN, *A.* **472**, 49) und wird bei wiederholter Destillation von 1-Phenyl-1.1-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-äthan in Gegenwart von wenig Schwefelsäure erhalten (v. B., *A.* **472**, 50). — Ziemlich leicht bewegliches Öl. Kp_{13}: 208—211°. D^{20}: 1,0409. — Hydrochlorid. F: 144°. Unbeständig.

$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH_2$ I. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N(CH_3)_2$ II. III. (CH_2, CH_2, NH_2)

Hydroxymethylat $C_{17}H_{21}ON = C_6H_5\cdot C(:CH_2)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Jodid. F: 170° (v. BRAUN, *A.* **472**, 50). Schwer löslich in Alkohol.

4. ***β-Amino-α.α-diphenyl-äthylen, β.β-Diphenyl-vinylamin*** $C_{14}H_{13}N = (C_6H_5)_2C:CH\cdot NH_2$ ist desmotrop mit Diphenylacetaldimid, E II 7, 371.

Bis-[β.β-diphenyl-vinyl]-amin, β.β.β'.β'-Tetraphenyl-divinylamin $C_{28}H_{23}N = [(C_6H_5)_2C:CH]_2NH$ bzw. $(C_6H_5)_2CH\cdot CH:N\cdot CH:C(C_6H_5)_2$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Reduktion von β-Nitro-α.α-diphenyl-äthylen mit amalgamiertem Aluminium in Äther (LIPP, *A.* **449**, 25). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig, wäßr. Aceton oder Alkohol). F: 142—146°. $Kp_{0,4}$: 260—265° (unter schwacher Zersetzung). Unlöslich in Petroläther, ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol und in Äther, leicht in Benzol, Essigester und Aceton. Unlöslich in verd. Mineralsäuren, löslich in konz. Schwefelsäure mit grünblauer Farbe. — Entfärbt Permanganat in Eisessig rasch, Brom in Chloroform langsam. Gibt beim Erwärmen mit Eisessig und etwas konz. Salzsäure Diphenylacetaldehyd.

5. ***1-Amino-9.10-dihydro-anthracen, 9.10-Dihydro-anthramin-(1)*** $C_{14}H_{13}N$, Formel III (H 1333). *B.* Bei der Hydrierung von 1-Amino-anthracen bei Gegenwart von Nickel in Dekalin bei ca. 200° unter Druck bis zur Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff (v. BRAUN, BAYER, *A.* **472**, 96). Beim Erhitzen von 1-Amino-anthrachinon mit Zinkstaub und Kupferpulver in wäßr. Ammoniak + etwas Kalilauge auf 100—110° unter Druck (v. B., B., *A.* **472**, 112). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 85°. — Geht beim Aufbewahren an der Luft allmählich, bei der Destillation in Gegenwart von Kupferpulver rasch in 1-Amino-anthracen über.

6. ***2-Amino-9.10-dihydro-anthracen, 9.10-Dihydro-anthramin-(2)*** $C_{14}H_{13}N$, Formel IV (H 1333). *B.* Durch Hydrierung von 2-Amino-anthracen bei Gegenwart von Nickel in Dekalin bei ca. 180° unter Druck bis zur Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff (v. BRAUN, BAYER, *A.* **472**, 117). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 88—90°. — Gibt bei weiterer Hydrierung mit 2 Atomen Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel in Dekalin unter Druck fast ausschließlich 6-Amino-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen (S. 775). — Hydrochlorid. Zersetzt sich etwas oberhalb 300°. — Pikrat. Zersetzt sich bei 190°. Schwer löslich in Alkohol.

IV. (CH_2, CH_2, $\cdot NH_2$) V. (NH_2, CH, CH_2) VI. (CH_2, $\cdot CH_2\cdot NH_2$)

7. ***9-Amino-9.10-dihydro-anthracen*** $C_{14}H_{13}N$, Formel V.

9-Anilino-9.10-dihydro-anthracen $C_{20}H_{17}N = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}>CH\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch kurzes Kochen von 9.10-Dihydro-anthrylen-(9.10)-bis-pyridiniumbromid mit überschüssigem Anilin ohne Lösungsmittel oder in Alkohol (BARNETT, COOK, *Soc.* **119**, 909). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 197—200°.

9-[2-Nitro-anilino]-9.10-dihydro-anthracen $C_{20}H_{16}O_2N_2 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}>CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Kochen von 9.10-Dihydro-anthrylen-(9.10)-bis-pyridiniumbromid mit 2-Nitro-anilin in Alkohol (BARNETT, COOK, *Soc.* **119**, 909). — Ziegelrote Nadeln (aus Alkohol + Aceton + Wasser). F: 219—220°.

9-[3-Nitro-anilino]-9.10-dihydro-anthracen $C_{20}H_{16}O_2N_2 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}>CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BARNETT, COOK, *Soc.* **119**, 909). — Hellrote Nadeln. F: 199—200°.

9-[4-Nitro-anilino]-9.10-dihydro-anthracen $C_{20}H_{16}O_2N_2 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}>CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (BARNETT, COOK, *Soc.* **119**, 910). — Citronengelbe mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). F: 179—180°.

9-Methylanilino-9.10-dihydro-anthracen $C_{21}H_{19}N = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}>CH \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 9.10-Dihydro-anthrylen-(9.10)-bis-pyridiniumbromid mit Methylanilin auf 150—160° (BARNETT, COOK, *Soc.* **119**, 912). — Gelbe Nadeln (aus Methyläthylketon + Alkohol). F: 141,5—143,5°.

9-Diphenylamino-9.10-dihydro-anthracen $C_{26}H_{21}N = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}>CH \cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Erwärmen von 9.10-Dihydro-anthrylen-(9.10)-bis-pyridiniumbromid mit Diphenylamin auf dem Wasserbad (BARNETT, COOK, *Soc.* **119**, 912). — Grünlichgelbe Blättchen (aus Methyläthylketon + Alkohol). F: 226—227,5°.

9-o-Toluidino-9.10-dihydro-anthracen $C_{21}H_{19}N = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}>CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 9.10-Dihydro-anthrylen-(9.10)-bis-pyridiniumbromid mit o-Toluidin auf 150° (BARNETT, COOK, *Soc.* **119**, 910). — Citronengelbe Nadeln (aus Methyläthylketon + Alkohol). F: 158—160°.

9-p-Toluidino-9.10-dihydro-anthracen $C_{21}H_{19}N = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}>CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BARNETT, COOK, *Soc.* **119**, 910). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 160—162°.

9-β-Naphthylamino-9.10-dihydro-anthracen $C_{24}H_{19}N = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}>CH \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Kochen von 9.10-Dihydro-anthrylen-(9.10)-bis-pyridiniumbromid mit β-Naphthylamin in Alkohol (BARNETT, COOK, *Soc.* **119**, 911). — Krystalle (aus Alkohol + wenig Aceton). Schmilzt zwischen 182° und 207°.

8. ***2-Aminomethyl-fluoren, [Fluorenyl-(2)-methyl]-amin*** $C_{14}H_{13}N$, Formel VI auf S. 783. *B.* Neben geringeren Mengen Bis-[fluorenyl-(2)-methyl]-amin bei der Hydrierung von 2-Cyan-fluoren in Gegenwart von Nickel in Dekalin bei ca. 100° unter Druck (v. BRAUN, ENGEL, *B.* **57**, 192). — Krystalle. F: 113°. Kp_{10}: 215°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Zieht an der Luft schnell Kohlendioxyd an. — Hydrochlorid $C_{14}H_{13}N + HCl$. F: 275—278° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. — Pikrat $C_{14}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 210°.

Trimethyl-[fluorenyl-(2)-methyl]-ammoniumhydroxyd $C_{17}H_{21}ON = C_{13}H_9 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Bromid $C_{17}H_{20}N \cdot Br$. *B.* Aus [Fluorenyl-(2)-methyl]-bromid und 30%iger Trimethylamin-Lösung in der Kälte (v. BRAUN, ENGEL, *B.* **57**, 194). Aus Alkohol + Äther umgelöst. F: 218—219°.

Bis-[fluorenyl-(2)-methyl]-amin $C_{28}H_{23}N = (C_{13}H_9 \cdot CH_2)_2NH$. *B.* s. im Artikel 2-Aminomethyl-fluoren. — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 147° (v. BRAUN, ENGEL, *B.* **57**, 193). Fast unlöslich in Äther und Petroläther, sehr schwer löslich in heißem Wasser, in Alkohol, Benzol und Chloroform. — $C_{28}H_{23}N + HCl$. Schmilzt nicht bis 360°.

Acetyl-[fluorenyl-(2)-methyl]-amin $C_{16}H_{15}ON = C_{13}H_9 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. F: 171° (v. BRAUN, ENGEL, *B.* **57**, 192). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol.

N-Phenyl-N′-[fluorenyl-(2)-methyl]-thioharnstoff $C_{21}H_{18}N_2S = C_{13}H_9 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. Nadeln. F: 169° (v. BRAUN, ENGEL, *B.* **57**, 192).

Bis-[fluorenyl-(2)-methyl]-nitrosamin $C_{28}H_{22}ON_2 = (C_{13}H_9 \cdot CH_2)_2N \cdot NO$. Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 212° (v. BRAUN, ENGEL, *B.* **57**, 193). — Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und Petroläther, leicht in Chloroform.

9. ***9-Aminomethyl-fluoren, [Fluorenyl-(9)-methyl]-amin*** $C_{14}H_{13}N = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}>CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

[Fluorenyl-(9)-methyl]-carbamidsäure-äthylester $C_{17}H_{17}O_2N = C_{13}H_9N \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Fluorenyl-(9)-essigsäure-azid mit Alkohol (SIEGLITZ, JASSOY, *B.* **54**,

2136). — Nadeln (aus Alkohol). F: 112—113°. — Liefert bei der Destillation mit Calciumoxyd im Wasserstoffstrom unter 20—30 mm Druck 9-Methylen-fluoren und polymeres 9-Methylen-fluoren (S., J., *B.* **55**, 2034).

[2.7-Dibrom-fluorenyl-(9)-methyl]-carbamidsäure-äthylester $C_{17}H_{15}O_2NBr_2$, Formel VII. *B.* Beim Behandeln von 2.7-Dibrom-fluoren-essigsäure-(9)-hydrazid mit Natriumnitrit und Essigsäure und Kochen des entstandenen Azids mit Alkohol (SIEGLITZ, JASSOY, *B.* **55**, 2037). — Nadeln (aus Alkohol). F: 191—192°. — Liefert bei der Destillation mit Calciumoxyd im Wasserstoffstrom unter 20—30 mm Druck eine bei 175—176° schmelzende Substanz.

3. Amine $C_{15}H_{15}N$.

1-Amino-2-phenyl-indan, 1-Amino-2-phenyl-hydrinden $C_{15}H_{15}N = C_6H_4{<}{CH_2 \atop CH(NH_2)}{>}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Reduktion von 2-Phenyl-hydrindon-(1)-oxim mit Natriumamalgam und Essigsäure in wäßr. Methanol (v. BRAUN, MANZ, *B.* **62**, 1063). — Ziemlich dicke Flüssigkeit. Kp_{10}: 180—184°. — Pikrat. Gelbes Krystallpulver. Zersetzt sich bei 121° bis 123°.

Trimethyl-[2-phenyl-hydrindyl-(1)]-ammoniumhydroxyd $C_{18}H_{23}ON = C_6H_5 \cdot C_9H_8 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Jodid. *B.* Durch Behandlung von 1-Amino-2-phenyl-hydrinden mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung und nachfolgende Umsetzung mit Kaliumjodid (v. BRAUN, MANZ, *B.* **62**, 1064). Nicht rein erhalten. Liefert beim Kochen mit 50%iger Kalilauge 2-Phenyl-inden und Trimethylamin.

4. Amine $C_{18}H_{21}N$.

1-Amino-2-[γ-phenyl-propyl]-indan, 1-Amino-2-[γ-phenyl-propyl]-hydrinden $C_{18}H_{21}N = C_6H_4{<}{CH_2 \atop CH(NH_2)}{>}CH \cdot [CH_2]_3 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Oxim des 2-[γ-Phenyl-propyl]-indanons-(1) (vgl. E II 7, 444) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (v. BRAUN, MANZ, *A.* **468**, 269). — Öl. Kp_{13}: 217°. — Hydrochlorid. F: 169°. — Pikrat. Krystalle. F: 203°.

VII. VIII. IX.

5. Amine $C_{24}H_{33}N$.

4-Amino-1-cyclohexyl-3.5-di-[$Δ^1$-cyclohexenyl]-benzol, 4-Cyclohexyl-2.6-di-[$Δ^1$-cyclohexenyl]-anilin $C_{24}H_{33}N$, Formel VIII. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von Cyclohexanon mit 4-Cyclohexyl-anilin (v. BRAUN, *A.* **472**, 34). — Dicke Flüssigkeit. Kp_1: 200—205°.

10. Monoamine $C_nH_{2n-17}N$.

1. Amine $C_{14}H_{11}N$.

1. ***1-Amino-anthracen, Anthramin-(1), α-Anthramin*** $C_{14}H_{11}N$, Formel IX (H 1335; E I 554). *B.* Bei der Destillation von 1-Amino-9.10-dihydro-anthracen, zweckmäßig in Gegenwart von Kupferpulver (v. BRAUN, BAYER, *A.* **472**, 113). Man leitet 1-Amino-anthrachinon im Wasserstoffstrom bei 325—335° langsam über einen Kupfer-Zink-Katalysator (I. G. Farbenind., D.R.P. 472825; *Frdl.* **16**, 1189). — F: 127° (v. B., B.). — Liefert bei Gegenwart von Nickel in Dekalin bei ca. 200° unter Druck mit 2 Atomen Wasserstoff hauptsächlich 1-Amino-9.10-dihydro-anthracen, mit 4 Atomen Wasserstoff hauptsächlich 5-Amino-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen (neben 1.2.3.4-Tetrahydro-anthracen und 1-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen), mit 8 Atomen Wasserstoff 1-Amino-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthracen und geringere Mengen 5-Amino-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen sowie 1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-anthracen und 1-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen (v. B., B., *A.* **472**, 96, 114). Beim Kochen mit Eisessig erhält man Di-α-anthrylamin und 1-Acetamino-anthracen (v. B., B., *A.* **472**, 113; vgl. DIENEL, *B.* **38** [1905], 2867).

1-Diäthylamino-anthracen $C_{18}H_{19}N = C_{14}H_9 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Man leitet (nicht näher bebeschriebenes) 1-Diäthylamino-anthrachinon im Wasserstoffstrom bei 325° langsam über einen Kupfer-Katalysator (I. G. Farbenind., D.R.P. 472825; *Frdl.* **16**, 1189). — F: ca. 200°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

Di-α-anthrylamin $C_{28}H_{19}N = (C_{14}H_9)_2NH$ (H 1335). Gelbe Krystalle (aus Xylol). F: 252° (v. BRAUN, BAYER, *A.* **472**, 113).

1-Acetamino-anthracen, Acetyl-α-anthramin $C_{16}H_{13}ON = C_{14}H_9 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 1335). *B.* Neben Di-α-anthrylamin beim Kochen von 1-Amino-anthracen mit Eisessig (v. BRAUN, BAYER, *A.* **472**, 113). — Krystalle (aus Alkohol). F: 212°.

2. ***2-Amino-anthracen, Anthramin-(2), β-Anthramin*** $C_{14}H_{11}N$, Formel X (H 1335; E I 555). *B.* Beim Erwärmen von 2-Amino-anthrachinon mit Zinkstaub und wäßr. Ammoniak auf dem Wasserbad (v. BRAUN, BAYER, *A.* **472**, 116). Man leitet 2-Amino-anthrachinon im Wasserstoffstrom bei 460—475° langsam über einen Kupfer-Zink-Katalysator (I. G. Farbenind., D.R.P. 472825; *Frdl.* **16**, 1189). Kann über das Hydrochlorid gereinigt werden (CIUSA, MUSAJO, *G.* **59**, 70). — Liefert bei der Hydrierung bei Gegenwart von Nickel in Dekalin bei 180—200° unter Druck mit 2 Atomen Wasserstoff hauptsächlich 2-Amino-9.10-dihydro-anthracen, mit 4 Atomen Wasserstoff 6-Amino-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen (neben 1.2.3.4-Tetrahydro-anthracen und 2-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen); bei stufenweiser Zufuhr von 8 Atomen Wasserstoff bei 180—230° bildet sich 2-Amino-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthracen neben beträchtlichen Mengen 1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-anthracen und 2-Oxy-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthracen (v. B., B., *A.* **472**, 91, 96, 117, 121). Die Reduktion zu 2-Amino-9.10-dihydro-anthracen läßt sich auch durch Natrium in siedendem Alkohol bewirken (BAMBERGER, HOFFMANN, *B.* **26** [1893], 3071; vgl. SCHRÖTER, *B.* **57**, 2013).

2-Methylamino-anthracen $C_{15}H_{13}N = C_{14}H_9 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Man leitet 2-Methylamino-anthrachinon im Wasserstoffstrom bei 400° langsam über Kupfer (I. G. Farbenind., D.R.P. 472825; *Frdl.* **16**, 1189). — Grüne Blättchen. F: 220—221°. Die Lösungen in organischen Lösungsmitteln fluorescieren grün. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

3. ***4-Amino-phenanthren, Phenanthryl-(4)-amin*** $C_{14}H_{11}N$, Formel XI (H 1338; E I 555). *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 3.4-Dinitro-2-oxy-phenanthrenchinon (E II 8, 397) mit rotem Phosphor und Jodwasserstoffsäure (D: 2,05) im mit Kohlendioxyd gefüllten Rohr auf 135° (SCHMIDT, SPOUN, *B.* **55**, 1203). — F: 104—105°[1]).

NH_2 (X.) NH_2 (XI.) NH_2 (XII.) H_2N Br, Br (?) (XIII.)

X. XI. XII. XIII.

4. ***9-Amino-phenanthren, Phenanthryl-(9)-amin*** $C_{14}H_{11}N$, Formel XII. Höherschmelzende Form (H 1338; E I 555). *B.* Beim Erhitzen von 9-[N.N'-Dicarbomethoxy-hydrazino]-phenanthren mit Eisessig und Jodwasserstoffsäure (STOLLÉ, ADAM, *J. pr.* [2] **111**, 175). — F: 132° (ST., A.). — Liefert beim Behandeln mit 40%iger Formaldehyd-Lösung und Eisessig geringe Mengen Tetrabenzoacridin (s. H **20**, 539; vgl. a. die Reaktion mit Methylenjodid, H 1338) (CALLOW, GULLAND, *Soc.* **1929**, 2425). — Hydrojodid. Gelbliche Krystalle. F: ca. 295° (ST., A.).

[Phenanthryl-(9)-amino]-essigsäure, N-Phenanthryl-(9)-glycin $C_{16}H_{13}O_2N = C_{14}H_9 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen des Nitrils (s. u.) mit 10%iger Natronlauge (CALLOW, GULLAND, *Soc.* **1929**, 2425). — F: 199—201°. Leicht löslich in Methanol und Alkohol; die Lösungen fluorescieren. — Liefert beim Kochen mit Eisessig eine bei 203—206° (Zers.) schmelzende Substanz (vielleicht 1.4-Di-phenanthryl-(9)-2.5-dioxo-piperazin).

Nitril $C_{16}H_{12}N_2 = C_{14}H_9 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Durch Kochen von 9-Amino-phenanthren mit Formaldehyd und Kaliumcyanid in verd. Alkohol (CALLOW, GULLAND, *Soc.* **1929**, 2425). — Hellbraune Nadeln mit $1 CH_3 \cdot OH$ (aus Methanol). F: 231—235°.

[1]) 4-Amino-phenanthren existiert vielleicht analog 3-Amino-phenanthren (H 1337; E I 555) und 9-Amino-phenanthren (vgl. E I 555) in zwei Formen; neuere Präparate schmolzen bei 62,5—63,5° (korr.) (KRUEGER, MOSETTIG, *J. org. Chem.* **3** [1938], 341, 345), 63—64° (COOK, THOMSON, *Soc.* **1945**, 398) bzw. bei 55° (LANGENBECK, WEISSENBORN, *B.* **72** [1939], 726). Über die Schmelzpunkte von 1-, 2-, 3- und 9-Amino-phenanthren vgl. noch DICE, SMITH, *J. org. Chem.* **14** [1949], 181, 182.

2(?).10-Dibrom-9-amino-phenanthren $C_{14}H_9NBr_2$, Formel XIII. *B.* Beim Kochen von 2(?).10-Dibrom-9-nitro-phenanthren mit Zinn und Salzsäure (HENSTOCK, *Soc.* **119**, 59). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 177°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln außer Chloroform, Äther und Petroläther. — Wird am Licht allmählich braun. — Saures Sulfat. Krystalle.

2(?).10-Dibrom-9-acetamino-phenanthren $C_{16}H_{11}ONBr_2 = C_{14}H_7Br_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Tafeln (aus Alkohol). F: 202° (HENSTOCK, *Soc.* **119**, 59). Leicht löslich in Chloroform, löslich in siedendem Alkohol und Äther.

2. Amine $C_{15}H_{13}N$.

1. ***6-Amino-2-methyl-anthracen*** $C_{15}H_{13}N$, Formel XIV. *B.* Beim Leiten von 3′-Amino-2.4-dimethyl-benzophenon über aktive Kohle bei 400° (I. G. Farbenind., D.R.P. 481819; *C.* **1930** I, 1053; *Frdl.* **16**, 720). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform). Schmilzt und sublimiert bei 254°. Leicht löslich in verd. Säuren; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe.

2. ***9-Aminomethyl-anthracen*** $C_{15}H_{13}N = C_{14}H_9\cdot CH_2\cdot NH_2$.

1.5-Dichlor-9-anilinomethyl-anthracen $C_{21}H_{15}NCl_2$, Formel XV. *B.* Durch Einw. von Anilin auf 1.5-Dichlor-9-brommethyl-anthracen (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *B.* **59**, 2872). — Gelbe Tafeln (aus Eisessig). F: 190°.

XIV. $H_2N\cdot$ [Anthracen] $\cdot CH_3$ XV. $C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2$, Cl, Cl XVI. BrHC, Cl, C, CH, Cl, $NH\cdot C_6H_5$

3. ***10-Amino-9-methylen-9.10-dihydro-anthracen*** $C_{15}H_{13}N = C_6H_4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:CH_2)}{CH(NH_2)}}{>}C_6H_4$.

1.5-Dichlor-10-anilino-9-brommethylen-9.10-dihydro-anthracen $C_{21}H_{14}NCl_2Br$, Formel XVI. *B.* Durch kurzes Erwärmen von 1.5-Dichlor-10-brom-9-brommethylen-9.10-dihydro-anthracen (E II 5, 588) mit Anilin auf dem Wasserbad (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *B.* **59**, 2876). — Nadeln (aus Alkohol). F: 140—141°.

3. Amine $C_{16}H_{15}N$.

1. ***3(oder 1)-Amino-1(oder 3)-benzyl-inden*** $C_{16}H_{15}N = C_6H_4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(NH_2)}{C(CH_2\cdot C_6H_5)}}{\geqslant}CH$ oder $C_6H_5{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C(NH_2)}{CH(CH_2\cdot C_6H_5)}}{\geqslant}CH$. *B.* Bei der Reduktion von 1-Nitro-3-benzyliden-inden mit Zinkstaub in siedender wäßrig-alkoholischer Salzsäure oder mit amalgamiertem Aluminium (WISLICENUS, PFEILSTICKER, *A.* **436**, 41). — Öl. Färbt sich rasch dunkel. — $C_{16}H_{15}N + HCl$. Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 237°.

Acetylderivat $C_{18}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_9H_6\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 243° (WISLICENUS, PFEILSTICKER, *A.* **436**, 41). — Addiert sofort Brom.

2. ***9[1]-Amino-2.9-dimethyl-anthracen*** $C_{16}H_{15}N$, Formel XVII (R = H).

9[1]-Anilino-2.9-dimethyl-anthracen, 2-Methyl-9-anilinomethyl-anthracen $C_{22}H_{19}N$, Formel XVII ($R = C_6H_5$). *B.* Durch kurzes Erwärmen von 2-Methyl-9-brommethyl-anthracen mit Anilin auf dem Wasserbad (BARNETT, GOODWAY, *Soc.* **1929**, 1760). — Fast farblose Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 159°; die erstarrte Schmelze verflüssigt sich bei 164°.

$CH_2\cdot NH\cdot R$, $\cdot CH_3$ XVII. $CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$, $\cdot CH_3$, Br XVIII. $CH_2\cdot CH_2\cdot NR_2$ XIX.

10-Brom-2-methyl-9-anilinomethyl-anthracen $C_{22}H_{18}NBr$, Formel XVIII. *B.* Aus 10-Brom-2-methyl-9-brommethyl-anthracen und Anilin (BARNETT, GOODWAY, *Soc.* **1929**, 1760). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 144°.

3. ***1-[β-Amino-äthyl]-phenanthren*** $C_{16}H_{15}N$, Formel XIX (R = H).

1-[β-Dimethylamino-äthyl]-phenanthren, Aporphinmethin $C_{18}H_{19}N$, Formel XIX ($R=CH_3$). *B.* Aus 2-Methyl-1(CH_2).8-benzylen-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (Aporphin, Syst. Nr. 3088;

vgl. a. H 20, 479) beim Schütteln mit Dimethylsulfat und Natronlauge und Kochen des entstandenen Hydroxymethylats mit Natronlauge (GADAMER, OBERLIN, SCHOELER, *Ar.* **1925**, 90, 97, 98). — Bräunliches, zähes Öl. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Alkohol und Aceton. Die alkoh. Lösung fluoresciert grün, die äther. Lösung blaugrün.

Hydroxymethylat $C_{19}H_{23}ON = C_{14}H_9 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Jodid. *B.* Beim Erwärmen von Aporphinmethin mit Methyljodid in Alkohol (GADAMER, OBERLIN, SCHOELER, *Ar.* **1925**, 90, 98). Krystalle. Liefert beim Kochen mit Kalilauge Trimethylamin und ein amorphes Produkt, das beim Erwärmen mit Zinkstaub und alkoh. Salzsäure in ein polymeres 1-Vinyl-phenanthren (?) vom Schmelzpunkt 108° übergeht (G., O., SCH.; vgl. HAWORTH, MAVIN, SHELDRICK, *Soc.* **1934**, 454).

11. Monoamine $C_nH_{2n-19}N$.

1. Amine $C_{16}H_{13}N$.

1. ***4-Amino-1-phenyl-naphthalin, 4-Phenyl-naphthylamin-(1)*** $C_{16}H_{13}N$, Formel I. Zur Konstitution vgl. VESELÝ, ŠTURSA, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* 5 [1933], 343; *C.* **1933** II, 3849. — *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-1-phenyl-naphthalin mit Zinn(II)-chlorid und konz. Salzsäure in heißem Eisessig (WEISS, WOIDICH, *M.* **46**, 457) oder mit Eisenfeilspänen und verd. Essigsäure in der Wärme (V., ŠT.). — Nadeln (aus Petroläther). F: 73—74° (V., ŠT.). — Hydrochlorid $C_{16}H_{13}N + HCl + 0,5\,H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 234° (W., W.). — Hydrobromid und Sulfat sind schwer löslich in Wasser (V., ŠT.).

4-Acetamino-1-phenyl-naphthalin $C_{18}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Krystalle (aus Eisessig oder Benzol + Eisessig). F: 169—170° (WEISS, WOIDICH, *M.* **46**, 458), 167—168° (VESELÝ, ŠTURSA, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* 5 [1933], 345; *C.* **1933** II, 3850).

2. ***1-[4-Amino-phenyl]-naphthalin, 4-[α-Naphthyl]-anilin*** $C_{16}H_{13}N$, Formel II. Die Konstitution ist nicht näher bewiesen. — *B.* Neben anderen Produkten durch Einw. von Azobenzol-hydrochlorid auf Naphthalin bei Gegenwart von Chlorwasserstoff und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff unter Feuchtigkeitsausschluß und Kühlung (PUMMERER, Mitarb., *B.* **55**, 3101). — Blättchen. F: 94—95°. Kp_{14}: 234—236°. Sehr leicht löslich in Alkohol, wird durch Wasser oder Petroläther wieder abgeschieden. Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Aufbewahren allmählich rötlich und schließlich braunschwarz.

1-[4-Benzylidenamino-phenyl]-naphthalin $C_{23}H_{17}N = C_{10}H_7 \cdot C_6H_4 \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5$. Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 164,5° (PUMMERER, Mitarb., *B.* **55**, 3102).

C_6H_5 NH_2 · NH_2 · CH, CH, C, $CH \cdot C_6H_4 \cdot NR_2$ · $CH_2 \cdot C_6H_5$ NH_2

I. II. III. IV.

3. ***3-[4-Amino-benzyliden]-inden, [4-Amino-phenyl]-benzofulven*** $C_{16}H_{13}N$, Formel III (R = H).

3-[4-Dimethylamino-benzyliden]-inden, [4-Dimethylamino-phenyl]-benzofulven $C_{18}H_{17}N$, Formel III ($R = CH_3$) (E I 556). *B.* Aus Inden und 4-Dimethylamino-benzaldehyd in methylalkoholischer Kalilauge (IONESCU, *Bulet. Cluj* **2**, 293; *C.* **1925** I, 2221). — Orangefarbene Krystalle (aus Ligroin). F: 164°. Absorptionsspektrum der Base und des Hydrochlorids in Methyläthylketon: I., *Bulet. Cluj* **2**, 298.

2. Amine $C_{17}H_{15}N$.

1. ***4-Amino-1-benzyl-naphthalin, 4-Benzyl-naphthylamin-(1)*** $C_{17}H_{15}N$, Formel IV. *B.* Durch Erhitzen von 4-Oxy-1-benzyl-naphthalin mit Calciumchlorid-Ammoniakat erst auf 240°, dann auf 270° (DZIEWOŃSKI, DZIECIELEWSKI, *Bl. Acad. polon.* [A] **1927**, 273; *C.* **1928** I, 58). — Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus Ligroin). F: 114,5°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

4-Acetamino-1-benzyl-naphthalin $C_{19}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Säulen (aus Toluol). F: 208—209° (DZIEWOŃSKI, DZIECIELEWSKI, *Bl. Acad. polon.* [A] **1927**, 273; *C.* **1928** I, 58).

2. ***1-[α-Amino-benzyl]-naphthalin, α-[Naphthyl-(1)]-benzylamin, [Phenyl-α-naphthyl-methyl]-amin*** $C_{17}H_{15}N = C_{10}H_7 \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH_2$.

a) ***Inaktive Form, dl-1-[α-Amino-benzyl]-naphthalin*** $C_{17}H_{15}N = C_{10}H_7 \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH_2$ (H 1340; E I 557). *B.* Das Acetat entsteht bei der Reduktion von Phenyl-

α-naphthyl-keton-oxim[1]) mit Natriumamalgam und Essigsäure in verd. Alkohol (BERLINGOZZI, *G.* 50 I, 218). — Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser. — Läßt sich mit Hilfe von d(+)-Weinsäure in die optischen Komponenten spalten (B., *G.* 50 II, 56). Geht bei monatelangem Aufbewahren der Lösung in Äther + Petroläther, schneller beim Erwärmen in dl-Bis-[phenyl-α-naphthyl-methyl]-amin über (B., *G.* 50 I, 324). — Acetat $C_{17}H_{15}N + C_2H_4O_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 119° (B., *G.* 50 I, 219).

dl-Bis-[phenyl-α-naphthyl-methyl]-amin $C_{34}H_{27}N = [C_{10}H_7 \cdot CH(C_6H_5)]_2NH$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Alkohol). F: 181° (BERLINGOZZI, *G.* 50 I, 324). Leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser.

dl-1-[α-(4-Oxy-benzylidenamino)-benzyl]-naphthalin $C_{24}H_{19}ON = C_{10}H_7 \cdot CH(C_6H_5) \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus dl-1-[α-Amino-benzyl]-naphthalin und 4-Oxy-benzaldehyd in Alkohol auf dem Wasserbad (BERLINGOZZI, *G.* 50 I, 220). — Krystalle (aus Alkohol). F: 235°.

b) ***Rechtsdrehende Form, (+)-1-[α-Amino-benzyl]-naphthalin*** $C_{17}H_{15}N = C_{10}H_7 \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH_2$. *B.* Durch Spaltung der inaktiven Form mit Hilfe von d(+)-Weinsäure in Alkohol; das saure Tartrat der rechtsdrehenden Form scheidet sich zuerst aus, das der linksdrehenden Form ist leichter löslich (BERLINGOZZI, *G.* 50 II, 57). — Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 81—82°. $[\alpha]_D^{15}$: +63,6° (Benzol; p = 4,8). Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, schwer in Petroläther, fast unlöslich in Wasser. — $C_{17}H_{15}N + HCl$. Krystalle (aus wäßr. Alkohol). F: 275—280° (Zers.). $[\alpha]_D^{15}$: —53,4° (Alkohol; p = 4,8) (B., *G.* 50 II, 59). — Saures d(+)-Tartrat $C_{17}H_{15}N + C_4H_6O_6$. Schuppen (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung zwischen 190° und 207°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol.

Benzyliden-Derivat $C_{24}H_{19}N = C_{10}H_7 \cdot CH(C_6H_5) \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5$. Prismen. F: 107—108° (BERLINGOZZI, *G.* 50 II, 284). $[\alpha]_D$: —162,9° (Benzol; p = 2,4). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

Anisyliden-Derivat $C_{25}H_{21}ON = C_{10}H_7 \cdot CH(C_6H_5) \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Nadeln. F: 124° bis 125° (BERLINGOZZI, *G.* 50 II, 283). $[\alpha]_D$: —180,9° (Benzol; p = 2,4). Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol.

c) ***Linksdrehende Form, (—)-1-[α-Amino-benzyl]-naphthalin*** $C_{17}H_{15}N = C_{10}H_7 \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH_2$. *B.* s. o. bei der rechtsdrehenden Form. — Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 81—82° (BERLINGOZZI, *G.* 50 II, 57). $[\alpha]_D^{15}$: —63,4° (Benzol; p = 4,8). Sehr leicht löslich in Benzol, Äther und Alkohol, schwer in Petroläther, fast unlöslich in Wasser. — $C_{17}H_{15}N + HCl$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 275—280°. $[\alpha]_D^{15}$: +53,2° (Alkohol; p = 4,8). — Saures d(+)-Tartrat $C_{17}H_{15}N + C_4H_6O_6$. Nadeln (aus wäßr. Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung zwischen 195° und 210°. Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol, leichter in Wasser.

[2-Chlor-benzyliden]-Derivat $C_{24}H_{18}NCl = C_{10}H_7 \cdot CH(C_6H_5) \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4Cl$. Blättchen. F: 124° (BERLINGOZZI, *G.* 50 II, 284). $[\alpha]_D$: +130,4° (Benzol; p = 2,4). Ziemlich leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol.

[4-Chlor-benzyliden]-Derivat $C_{24}H_{18}NCl = C_{10}H_7 \cdot CH(C_6H_5) \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4Cl$. Krystallpulver. F: 110—111° (BERLINGOZZI, *G.* 50 II, 284). $[\alpha]_D$: +139,0° (Alkohol; p = 2,4). Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol.

[2-Nitro-benzyliden]-Derivat $C_{24}H_{18}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot CH(C_6H_5) \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Citronengelbe Nadeln oder Blättchen. F: 100—101° (BERLINGOZZI, *G.* 50 II, 284). $[\alpha]_D$: +72,1° (Benzol; p = 2,4). Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol.

[3-Nitro-salicyliden]-Derivat $C_{24}H_{18}O_3N_2 = C_{10}H_7 \cdot CH(C_6H_5) \cdot N{:}CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$. Orangegelbe Nadeln. F: 157—158° (BERLINGOZZI, *G.* 50 II, 284). $[\alpha]_D$: +171,9° (Benzol; p = 2,4). Schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Benzol.

3. Amine $C_{18}H_{17}N$.

3(oder 1)-Amino-1(oder 3)-cinnamyl-inden $C_{18}H_{17}N$, Formel V oder VI. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei der Reduktion von 1-Nitro-3-cinnamyliden-inden mit Zinkstaub in siedender wäßrig-alkoholischer Salzsäure oder mit amalgamiertem Aluminium (WISLICENUS, PFEILSTICKER, *A.* 436, 41). — Hydrochlorid $C_{18}H_{17}N + HCl$. F: 242—245°.

V. C_6H_4 < CH(NH_2) — CH = C > ; C: $CH_2 \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_5$ VI. C_6H_4 < C(NH_2) = CH — CH > ; CH: $CH_2 \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_5$

Acetylderivat $C_{20}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CH_2 \cdot C_9H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 267° (WISLICENUS, PFEILSTICKER, *A.* 436, 41).

[1]) Im Original ist nicht angegeben, welches der beiden E I 7, 284 beschriebenen Oxime verwendet wurde.

12. Monoamine $C_nH_{2n-21}N$.

1. Amine $C_{18}H_{15}N$.

4'-Amino-4-phenyl-diphenyl, 4-Amino-terphenyl $C_{18}H_{15}N = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Kondensation von Diphenyl mit Azobenzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und Chlorwasserstoff in Schwefelkohlenstoff (PUMMERER, Mitarb., *B.* **55**, 3103; P., BITTNER, *B.* **57**, 85; GERNGROSS, DUNKEL, *B.* **57**, 746). — Blättchen (aus Alkohol), Tafeln (aus Benzol). F: 198° (im mit Kohlendioxyd gefüllten Röhrchen) (P., Mitarb.), 200° (G., D.). Sublimiert unter 14 mm Druck bei 260—280° (P., Mitarb.). Schwer löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Äther, leicht in Benzol (P., Mitarb.); die reine Substanz fluoresziert in Benzollösung nicht (G., D.). — Färbt sich an der Luft gelb (P., Mitarb.). Gibt beim Diazotieren und Behandeln mit Natriumstannit-Lösung Terphenyl (P., Mitarb.). — Hydrochlorid. Sublimiert im Hochvakuum bei 190—200° (G., D.).

4-Benzylidenamino-terphenyl $C_{25}H_{19}N = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Amino-terphenyl und Benzaldehyd in heißem Alkohol (PUMMERER, BITTNER, *B.* **57**, 86). — Blättchen (aus Xylol). F: 262° (unkorr.). Schwer löslich in Alkohol und Benzol.

4-Acetamino-terphenyl $C_{20}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4-Amino-terphenyl mit Acetanhydrid (PUMMERER, BITTNER, *B.* **57**, 86). — Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 294° (unkorr.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Nitrobenzol, schwer in allen übrigen Lösungsmitteln.

2. Amine $C_{19}H_{17}N$.

1. ***2-Amino-triphenylmethan, 2-Benzhydryl-anilin*** $C_{19}H_{17}N = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (H 1341). Vgl. dazu JONES, ROOT, *Am. Soc.* **48**, 192.

2-[2.4-Dinitro-anilino]-triphenylmethan $C_{25}H_{19}O_4N_3 = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 2-Amino-triphenylmethan und 4-Brom-1.3-dinitro-benzol in siedendem Alkohol (KEHRMANN, RAMM, SCHMAJEWSKI, *Helv.* **4**, 542). — Gelbe Blättchen. F: 191°.

2-[2.6-Dinitro-anilino]-triphenylmethan $C_{25}H_{19}O_4N_3 = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Bei gelindem Kochen von 2-Amino-triphenylmethan mit 2-Chlor-1.3-dinitro-benzol in Toluol (KEHRMANN, RAMM, SCHMAJEWSKI, *Helv.* **4**, 541). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 175°. — Gibt bei längerem Erhitzen auf 220—230° geringe Mengen 4-Nitro-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin.

2-Pikrylamino-triphenylmethan $C_{25}H_{18}O_6N_4 = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Beim Kochen von 2-Amino-triphenylmethan mit Pikrylchlorid und Natriumdicarbonat in Alkohol (KEHRMANN, RAMM, SCHMAJEWSKI, *Helv.* **4**, 541). — Orangerote Krystalle (aus Alkohol + Benzol). F: 180°. Sehr leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Das Kaliumsalz liefert beim Erhitzen mit Chinolin bis zum Sieden 2.4-Dinitro-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin. — Kaliumsalz. Braunschwarze Prismen.

2-[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)-amino]-triphenylmethan $C_{29}H_{21}O_4N_3 = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_5(NO_2)_2$. *B.* Beim Kochen von 2-Amino-triphenylmethan mit p-Toluolsulfonsäure-[2.4-dinitro-naphthyl-(1)-ester] (H **11**, 101) in Alkohol + Benzol (KEHRMANN, BRUNNER, *Helv.* **9**, 221). — Citronengelbe Krystalle (aus Alkohol + Benzol). F: 220° (Zers.). Die alkoh. Lösung färbt sich auf Zusatz von etwas konz. Alkalilauge violett.

N.N'-Bis-[2-benzhydryl-phenyl]-harnstoff $C_{39}H_{32}ON_2 = [(C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot NH]_2CO$. *B.* Durch Umsetzung von 2-Amino-triphenylmethan mit überschüssigem Phosgen in Benzol und Kochen des Reaktionsprodukts mit verd. Natronlauge (JONES, ROOT, *Am. Soc.* **48**, 193). Beim Erhitzen von 2-Benzhydryl-benzhydroxamsäure (E II **9**, 502) auf 180° (J., R., *Am. Soc.* **48**, 191). Beim Kochen von 2-Benzhydryl-benzhydroxamsäure-benzoat mit 1n-Kalilauge (J., R., *Am. Soc.* **48**, 193). — Nadeln (aus verd. Aceton oder Alkohol). F: 196°.

2. ***3-Amino-triphenylmethan, 3-Benzhydryl-anilin*** $C_{19}H_{17}N = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (H 1342). *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-triphenylmethan mit Zinn und konz. Salzsäure in siedendem Alkohol (JONES, ROOT, *Am. Soc.* **48**, 194).

3. ***4-Amino-triphenylmethan, 4-Benzhydryl-anilin*** $C_{19}H_{17}N = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (H 1342). Bei der Darstellung aus Benzhydrol und Anilinhydrochlorid in Gegenwart von Zinkchlorid ist 20 Stdn. auf genau 140° zu erhitzen; als Heizmittel dient der Dampf eines Gemisches von Toluol und Xylol (SHOESMITH, SOSSON, HETHERINGTON, *Soc.* **1927**, 2227). — Tafeln (aus Petroläther). F: 84,5°.

[4-Benzhydryl-phenyl]-carbamidsäure-äthylester, 4-Benzhydryl-phenylurethan $C_{22}H_{21}O_2N = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Neben wenig N.N'-Bis-[4-benzhydryl-phenyl]-harnstoff

beim Erhitzen des Kaliumsalzes des 4-Benzhydryl-benzhydroxamsäure-benzoats (E II 9, 503) mit absol. Alkohol im Rohr auf 100° (JONES, ROOT, *Am. Soc.* 48, 187). Durch Kochen von 4-Benzhydryl-benzamid mit Brom in Natriumäthylat-Lösung (J., R., *Am. Soc.* 48, 188). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 103°.

N.N'-Bis-[4-benzhydryl-phenyl]-harnstoff $C_{39}H_{32}ON_2 = [(C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot NH]_2CO$. *B.* Beim Kochen von Salzen des 4-Benzhydryl-benzhydroxamsäure-benzoats oder des 4-Benzhydryl-benzhydroxamsäure-acetats mit Wasser (JONES, ROOT, *Am. Soc.* 48, 186). Man führt 4-Benzhydryl-phenylurethan durch Erwärmen mit Phosphorpentachlorid in Chloroform in das entsprechende Carbamidsäurechlorid über, behandelt dieses in Benzollösung mit Calciumoxyd und setzt das entstandene Isocyanat mit 4-Benzhydryl-anilin um (J., R., *Am. Soc.* 48, 189). — Nadeln (aus Aceton). F: 262°.

4. ***α-Amino-triphenylmethan, Triphenylmethyl-amin, Tritylamin*** $C_{19}H_{17}N = (C_6H_5)_3C\cdot NH_2$ (H 1343; E I 557). *B.* Beim Leiten von Ammoniak in eine Lösung von Triphenylmethylchlorid in absol. Äther (KRAUS, ROSEN, *Am. Soc.* 47, 2744). — Läßt sich durch Behandlung mit Ammoniumchlorid in flüssigem Ammoniak wieder in Triphenylmethylchlorid überführen (KR., R., *Am. Soc.* 47, 2745). Bei der Einw. von Kalium oder Natrium in flüssigem Ammoniak erhält man rote Lösungen von Kaliumtrityl bzw. Natriumtrityl (KR., R., *Am. Soc.* 47, 2746). Liefert mit Rhodan in Äther S-Cyan-N-triphenylmethyl-thiohydroxylamin (Syst. Nr. 1935) und das nachstehende Salz (JONES, FLECK, *Am. Soc.* 50, 2020, 2025). — Rhodanid $C_{19}H_{17}N + CHNS$. Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 173° (J., FL.). Gibt beim Eindampfen mit Wasser Triphenylcarbinol (J., FL., *Am. Soc.* 50, 2022).

α-Dimethylamino-triphenylmethan, Dimethyl-trityl-amin $C_{21}H_{21}N = (C_6H_5)_3C\cdot N(CH_3)_2$ (H 1344). *B.* Aus Triphenylchlormethan und Dimethylamin in Benzol bei mehrtägigem Schütteln im Rohr (JONES, SEYMOUR, *Am. Soc.* 50, 1154). — F: 95—97°. — Liefert mit Methyljodid im Rohr bei 100° Tetramethylammoniumjodid und vielleicht Triphenylmethyljodid.

Triäthyl-triphenylmethyl-ammoniumhydroxyd, Triäthyl-trityl-ammoniumhydroxyd $C_{25}H_{31}ON = (C_6H_5)_3C\cdot N(C_2H_5)_3\cdot OH$. Verhalten des Jodids bei der Elektrolyse in flüssigem Ammoniak: SCHLUBACH, MIEDEL, *B.* 56, 1895.

α-Anilino-triphenylmethan, Phenyl-triphenylmethyl-amin, Triphenylmethyl-anilin, Trityl-anilin $C_{25}H_{21}N = (C_6H_5)_3C\cdot NH\cdot C_6H_5$ (H 1344; E I 557). *B.* Zur Bildung aus Triphenylchlormethan und Anilin (H 1344) vgl. VAN ALPHEN, *R.* 46, 501. Beim Schütteln von Triphenylmethyl (E II 5, 662) mit Anilin in Gegenwart von Blei(IV)-oxyd und Natriumsulfat in absol. Äther unter Luftabschluß (GOLDSCHMIDT, WURZSCHMITT, *B.* 55, 3218). — F: 148—149° (G., W.), 146° (VAN A.). — Lagert sich beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 160° in 4-Amino-tetraphenylmethan (S. 797) um (VAN A.). Liefert beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure Triphenylmethan (vgl. auch Einw. von Chlorwasserstoff in Benzol, H 1344) (GILMAN, KIRBY, KINNEY, *Am. Soc.* 51, 2259).

α-o-Toluidino-triphenylmethan, Triphenylmethyl-o-toluidin, Trityl-o-toluidin $C_{26}H_{23}N = (C_6H_5)_3C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (H 1344). *B.* Aus Triphenylchlormethan und o-Toluidin in Alkohol + Benzol auf dem Wasserbad (VAN ALPHEN, *R.* 46, 502). Beim Schütteln von Triphenylmethyl mit o-Toluidin in Gegenwart von Blei(IV)-oxyd und Natriumsulfat in Äther unter Luftausschluß (GOLDSCHMIDT, WURZSCHMITT, *B.* 55, 3219). — F: 142,5° (VAN A.). — Lagert sich beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 170° in 4-Amino-3-methyl-tetraphenylmethan (S. 798) um (VAN A.; BOYD, HARDY, *Soc.* 1928, 632; H., *Soc.* 1929, 1008). Liefert beim Kochen mit alkoh. Salzsäure Triphenylcarbinol (VAN A.).

α-p-Toluidino-triphenylmethan, Triphenylmethyl-p-toluidin, Trityl-p-toluidin $C_{26}H_{23}N = (C_6H_5)_3C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (H 1344). *B.* Bei der Einw. von p-Toluidin auf Triphenylfluormethan (BLICKE, *Am. Soc.* 46, 1517) oder Triphenylchlormethan (VAN ALPHEN, *R.* 46, 504) in siedendem Benzol. Beim Schütteln von Triphenylmethyl und p-Toluidin in Gegenwart von Blei(IV)-oxyd und Natriumsulfat in Äther unter Luftausschluß (GOLDSCHMIDT, WURZSCHMITT, *B.* 55, 3219). — F: 180° (VAN A.). — Liefert beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 190° Triphenylmethan und einen Triphenylmethanfarbstoff (VAN A.).

Aceton-triphenylmethylimid $C_{22}H_{21}N = (C_6H_5)_3C\cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von β-Triphenylmethylamino-crotonsäure-äthylester (S. 793) mit alkoh. Kalilauge (BENARY, LORTH, *B.* 57, 1325). — Nadeln (aus Alkohol). F: 162°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Äther. — Gibt beim Behandeln mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff eine Verbindung $C_{22}H_{20}NBr_3$ (amorphes Pulver; F: 235°; fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln), die sich beim Kochen mit Alkohol oder Chloroform zersetzt und durch Wasser momentan in Triphenylcarbinol und Ammoniumbromid zerlegt wird.

Acetylaceton-mono-triphenylmethylimid bzw. **2-Tritylamino-penten-(2)-on-(4) (N-Triphenylmethyl-acetylacetonamin)** $C_{24}H_{23}ON = (C_6H_5)_3C\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ bzw. $(C_6H_5)_3C\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetylacetonamin (E II 1, 838) und Triphenylchlormethan in

Pyridin auf dem Wasserbad (BENARY, LORTH, *B.* 57, 1326). — Tafeln (aus Alkohol). F: 161°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Äther, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure oder beim Kochen mit konz. Salzsäure Triphenylcarbinol.

Benzoylaceton-mono-triphenylmethylimid bzw. **3-Tritylamino-1-phenyl-buten-(2)-on-(1) (N-Triphenylmethyl-benzoylacetonamin)** $C_{29}H_{25}ON = (C_6H_5)_3C \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ bzw. $(C_6H_5)_3C \cdot NH \cdot C(CH_3):CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BENARY, LORTH, *B.* 57, 1327). — Blättchen (aus Aceton). F: 192—193°. Leicht löslich in Chloroform, mäßig in Benzol und Aceton, schwer in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure Triphenylcarbinol, beim Kochen mit Kalilauge Triphenylcarbinol und Acetophenon.

α-Acetamino-triphenylmethan, Acetyl-triphenylmethylamin, Acetyl-tritylamin $C_{21}H_{19}ON = (C_6H_5)_3C \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 1344). Diese Konstitution kommt auch der H 9, 716 als β.β.β-Triphenyl-propionitril B formulierten Verbindung zu (FOSSE, *Bl.* [4] 49 [1931], 165, 171). — *B.* Beim Erhitzen von N-Triphenylmethyl-malonamidsäure auf 180—220° (F., *Bl.* [4] 49, 171). Beim Schmelzen von Triphenylcarbinol mit Acetamid in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure bei 210—240° (F., *Bl.* [4] 49, 172) oder mit Cyanessigsäure bei 160—170° (BERGMANN, WOLFF, *B.* 63 [1930], 1178; vgl. F.). — Nadeln (aus Alkohol), Krystalle (aus Benzol oder Propylalkohol). F: 211° (unter Sublimation) (F.; B., W.). — Gibt beim Erwärmen mit 90%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad Triphenylcarbinol und Ammoniak (F., *Bl.* [4] 49, 172; vgl. F., *C. r.* 145 [1907], 198).

Malonsäure-mono-triphenylmethylamid, N-Triphenylmethyl-malonamidsäure $C_{22}H_{19}O_3N = (C_6H_5)_3C \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Diese Konstitution kommt der H 9, 966 als Triphenylmethylcyanessigsäure B formulierten Verbindung zu (FOSSE, *Bl.* [4] 49 [1931], 162, 165, 169). — Unlöslich in Äther. — Gibt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt Acetyl-triphenylmethylamin.

N-Phenyl-N'-triphenylmethyl-harnstoff $C_{26}H_{22}ON_2 = (C_6H_5)_3C \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (E I 558). *B.* Aus Triphenylmethylisocyanat und Anilin in Äther (JONES, HURD, *Am. Soc.* 43, 2441).

N.N'-Bis-triphenylmethyl-harnstoff, N.N'-Ditrityl-harnstoff $C_{39}H_{32}ON_2 = (C_6H_5)_3C \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C(C_6H_5)_3$ (E I 559). Nadeln mit $2\,C_2H_5 \cdot OH$ (aus Alkohol). F: 245° (HELFERICH, MOOG, JÜNGER, *B.* 58, 882). Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Essigester und heißem Eisessig, schwer in Alkohol und Ligroin, unlöslich in Äther und Aceton. — Gegen siedende alkoholische Kalilauge beständig; wird beim Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure gespalten.

Triphenylmethyl-thioharnstoff, Tritylthioharnstoff $C_{20}H_{18}N_2S = (C_6H_5)_3C \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ (E I 559). Krystalle (aus Benzol). F: 222° (Zers.) (HELFERICH, MOOG, JÜNGER, *B.* 58, 883). Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Alkohol, Benzol, Aceton und Tetrachlorkohlenstoff, sehr schwer in Äther und Ligroin. — Verhält sich gegen Säuren und Alkalien wie die vorangehende Verbindung.

Triphenylmethyl-isocyanat, Tritylisocyanat $C_{20}H_{15}ON = (C_6H_5)_3C \cdot N:CO$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des Triphenylacethydroxamsäure-acetats (E II 9, 501) beim Kochen mit Wasser (JONES, HURD, *Am. Soc.* 43, 2440). Als Hauptprodukt bei der Einw. von Alkalien auf Triphenylacethydroxamsäure-benzoat (J., H.). — Krystalle (aus Petroläther). F: 85—87°. Sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

Triphenylmethylamino-essigsäure, N-Triphenylmethyl-glycin, Tritylglycin $C_{21}H_{19}O_2N = (C_6H_5)_3C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters mit 2%iger alkoholischer Kalilauge bei Raumtemperatur (HELFERICH, MOOG, JÜNGER, *B.* 58, 883). — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt gegen 168°, zersetzt sich oberhalb 180°. Leicht löslich in Chloroform und Aceton und in warmem Alkohol, Benzol und Essigester, sehr schwer löslich oder unlöslich in Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin. — Beim Kochen mit 10%iger alkoholischer Kalilauge wird der Triphenylmethylrest abgespalten. — $NaC_{21}H_{18}O_2N + 7(?)H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 100° unter Abgabe von Krystallwasser, wird wieder fest und schmilzt dann bei 265—266°. — $Cu(C_{21}H_{18}O_2N)_2 + 3\,CH_3 \cdot OH$. Violette Krystalle (aus Methanol + Aceton). Verblaßt bei ca. 100°, färbt sich bei weiterem Erhitzen grün und zersetzt sich bei ca. 159°.

Tritylglycin-äthylester $C_{23}H_{23}O_2N = (C_6H_5)_3C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Glycinäthylesterhydrochlorid mit Triphenylchlormethan in Pyridin auf dem Wasserbad (HELFERICH, MOOG, JÜNGER, *B.* 58, 883). — Prismen (aus Alkohol). F: 114°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, etwas schwerer in Alkohol, ziemlich schwer in Ligroin.

Triphenylmethyl-glycyl-glycin, Trityl-diglycin $C_{23}H_{22}O_3N_2 = (C_6H_5)_3C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Kochen des Äthylesters mit 5%iger alkoholischer Kalilauge (HELFERICH, MOOG, JÜNGER, *B.* 58, 885). — Krystalle (aus Methanol, Alkohol oder Essigester). F: 180°

(unter Braunfärbung). Unlöslich in Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol, sehr schwer löslich in Chloroform, leichter in Methanol, Alkohol, Aceton und Essigester. — $NaC_{23}H_{21}O_3N_2$ (bei 100° und 13 mm Druck über P_2O_5 getrocknet). Blättchen (aus Wasser). Verfärbt sich gegen 250°, schmilzt nicht bis 300°.

Trityl-diglycin-äthylester $C_{25}H_{26}O_3N_2 = (C_6H_5)_3C\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog Trityl-glycin-äthylester (HELFERICH, MOOG, JÜNGER, *B.* 58, 885). — Krystalle (aus Alkohol). F: 161°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. — Liefert mit 5%iger alkoholischer Kalilauge bei 1/2-stdg. Kochen Trityl-diglycin, bei 2-stdg. Kochen Triphenylcarbinol.

Inaktive α-Triphenylmethylamino-propionsäure, N-Triphenylmethyl-dl-alanin, N-Trityl-dl-alanin $C_{22}H_{21}O_2N = (C_6H_5)_3C\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Bei 15 Min. langem Kochen des Äthylesters mit 5%iger alkoholischer Kalilauge (HELFERICH, MOOG, JÜNGER, *B.* 58, 884). — Krystalle mit 0,5 $C_2H_5\cdot OH$ (aus Alkohol); gibt den Alkohol bei 100° und 13 mm über P_2O_5 nur teilweise ab. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol, schwer löslich oder unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln. — $NaC_{22}H_{20}O_2N$ (bei 100° und 13 mm über P_2O_5). Sehr hygroskopisch.

N-Trityl-dl-alanin-äthylester $C_{24}H_{25}O_2N = (C_6H_5)_3C\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog Tritylglycin-äthylester (S. 792) (HELFERICH, MOOG, JÜNGER, *B.* 58, 884). — Prismen (aus Alkohol). F: 100°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Reagiert mit 5%iger alkoholischer Kalilauge analog Trityl-diglycin-äthylester.

β-Triphenylmethylimino-buttersäure-äthylester bzw. **β-Triphenylmethylamino-crotonsäure-äthylester** $C_{25}H_{25}O_2N = (C_6H_5)_3C\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bzw. $(C_6H_5)_3C\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Amino-crotonsäure-äthylester und Triphenylchlormethan in Pyridin auf dem Wasserbad (BENARY, LORTH, *B.* 57, 1325). — Blättchen (aus Alkohol). F: 137—138°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, mäßig in Äther. — Gibt beim Behandeln mit Essigsäure oder Salzsäure Triphenylcarbinol, beim Kochen mit alkoh. Kalilauge Aceton-triphenylmethylimid (S. 791).

β-Triphenylmethylimino-buttersäure-anilid bzw. **β-Triphenylmethylamino-crotonsäure-anilid** $C_{29}H_{26}ON_2 = (C_6H_5)_3C\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ bzw. $(C_6H_5)_3C\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Amino-crotonsäure-anilid und Triphenylchlormethan in Pyridin auf dem Wasserbad (BENARY, LORTH, *B.* 57, 1326). — Stäbchen (aus Benzol). F: 209°. Leicht löslich in Chloroform, schwerer in anderen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine blaue Färbung; die Reaktion wird durch Natriumacetat verhindert. — Spaltet beim Behandeln mit siedender verdünnter oder kalter konzentrierter Salzsäure Triphenylcarbinol ab.

β-Triphenylmethylimino-butyronitril bzw. **β-Triphenylmethylamino-crotonsäure-nitril (N-Trityl-diacetonitril)** $C_{23}H_{20}N_2 = (C_6H_5)_3C\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CN$ bzw. $(C_6H_5)_3C\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CN$. *B.* Aus Diacetonitril (E II 3, 424) und Triphenylchlormethan in Pyridin auf dem Wasserbad (BENARY, LORTH, *B.* 57, 1326). — Krystalle (aus Eisessig). F: 250—251°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in anderen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Wird durch konz. Schwefelsäure unter Bildung von Triphenylcarbinol gespalten.

β-Triphenylmethylimino-hydrozimtsäure-nitril bzw. **β-Triphenylmethylamino-zimtsäure-nitril (N-Trityl-benzoacetodinitril)** $C_{28}H_{22}N_2 = (C_6H_5)_3C\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CN$ bzw. $(C_6H_5)_3C\cdot NH\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CN$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BENARY, LORTH, *B.* 57, 1326). — Blättchen (aus Benzol). F: 228—229°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig, mäßig in Äther, unlöslich in Wasser. — Spaltet beim Behandeln mit siedender Kalilauge oder kalter konzentrierter Salzsäure Triphenylcarbinol ab.

5. *α-Amino-2-phenyl-diphenylmethan, 2-Phenyl-benzhydrylamin* $C_{19}H_{17}N = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH_2$.

α-Anilino-2-phenyl-diphenylmethan, N-[2-Phenyl-benzhydryl]-anilin $C_{25}H_{21}N = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Bei 6—10-stdg. Kochen von Benzophenon-anil oder von Phenylisocyanat oder Phenylsenföl mit überschüssigem Phenylmagnesiumbromid in Äther + Toluol (GILMAN, KIRBY, KINNEY, *Am. Soc.* 51, 2258). Aus o-Diphenylylmagnesiumjodid und Benzylidenanilin in Äther + Toluol bei 95° (G., K., K., *Am. Soc.* 51, 2261). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol + Toluol). F: 143—144°. Schwer löslich in Alkohol. — Geht beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 145°, beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure und beim Kochen mit Acetylchlorid und Acetanhydrid in 9-Phenyl-fluoren über. Liefert beim Kochen mit Benzoylchlorid und Pyridin eine nicht näher untersuchte Verbindung vom Schmelzpunkt 155—156°. — Hydrochlorid $C_{25}H_{21}N + HCl$. F: 182,5°.

3. Amine $C_{20}H_{19}N$.

1. ***2-Amino-1.1.1-triphenyl-äthan, β.β.β-Triphenyl-äthylamin*** $C_{20}H_{19}N = (C_6H_5)_3C \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (E I 560). *B.* Aus N-Brom-β.β.β-triphenyl-propionamid (E II 9, 504) bei aufeinanderfolgendem Kochen mit Natriumäthylat-Lösung und mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (HELLERMAN, *Am. Soc.* **49**, 1739). Beim Erhitzen von N.N'-Bis-[β.β.β-triphenyl-äthyl]-harnstoff mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure auf 150° im Rohr (HE., *Am. Soc.* **49**, 1741). Über Bildung bei der Hydrierung von Triphenylacetonitril vgl. RUPE, GISIGER, *Helv.* 8, 344; vgl. dagegen HE., *Am. Soc.* **49**, 1736 Anm. 5. — Tafeln (aus Ligroin). F: 132° (korr.) (HE., *Am. Soc.* **49**, 1739). Löslich in Äther, Benzol und heißem Ligroin, mäßig löslich in Aceton und Alkohol, fast unlöslich in Wasser (HE.). — Das Nitrit gibt bei der thermischen Zersetzung Triphenyläthylen und β.β.β-Triphenyl-äthylamin-nitrat, beim Erhitzen in wäßr. Suspension Triphenyläthylen, beim Erhitzen mit gelbem Quecksilberoxyd auf 135° Triphenyläthylen und Triphenylacetaldehyd (HE., COHN, HOEN, *Am. Soc.* **50**, 1723, 1728). — Hydrochlorid $C_{20}H_{19}N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 239—240° (HE., *Am. Soc.* **49**, 1739). Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Wasser. — Nitrit $C_{20}H_{19}N + HNO_2$. Tafeln. Zersetzt sich bei 128° (HE., C., HOEN, *Am. Soc.* **50**, 1723). Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther. — Nitrat $C_{20}H_{19}N + HNO_3$. Tafeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 237—239° (HE.; HE., C., HOEN). Löst sich in ca. 1000 Tln. Wasser von 20° (HE.). — Chloroplatinat $2C_{20}H_{19}N + H_2PtCl_6$. Orangegelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 183° (Zers.) (HE.).

Benzoyl-[β.β.β-triphenyl-äthylamin] $C_{27}H_{23}ON = (C_6H_5)_3C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus β.β.β-Triphenyl-äthylamin und Benzoylchlorid in Sodalösung (HELLERMAN, *Am. Soc.* **49**, 1740). — Tafeln (aus Alkohol). F: 157° (korr.).

[β.β.β-Triphenyl-äthyl]-carbamidsäure-äthylester $C_{23}H_{23}O_2N = (C_6H_5)_3C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β.β.β-Triphenyl-äthylamin und Chlorameisensäureäthylester in Sodalösung (HELLERMAN, *Am. Soc.* **49**, 1740). — Krystalle (aus Petroläther). F: 94°.

N.N'-Bis-[β.β.β-triphenyl-äthyl]-harnstoff $C_{41}H_{36}ON_2 = [(C_6H_5)_3C \cdot CH_2 \cdot NH]_2CO$. *B.* Neben sehr geringen Mengen β.β.β-Triphenyl-äthylamin beim Kochen von β.β.β-Triphenyl-propionhydroxamsäure-benzoat mit Kalilauge (HELLERMAN, *Am. Soc.* **49**, 1741). Aus β.β.β-Triphenyl-äthylamin und Phosgen in Toluol (HE.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 218,5—219° (HE.). Leicht löslich in Benzol, schwer in Ligroin (HE.). Ausbreitung auf Wasser und wäßr. Calciumchlorid-Lösung: HARKINS, *Ph. Ch.* [A] **139**, 685; *C.* **1928** II, 229.

2. ***α-Amino-4-methyl-triphenylmethan, [4-Methyl-triphenylmethylamin, [Diphenyl-p-tolyl-methyl]-amin*** $C_{20}H_{19}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot NH_2$.

[4-Methyl-triphenylmethyl]-carbamidsäure-äthylester, [Diphenyl-p-tolyl-methyl]-urethan $C_{23}H_{23}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von alkoh. Kalilauge oder Natriumäthylat-Lösung auf 4-Methyl-triphenylacethydroxamsäure-acetat (E II 9, 505) (HURD, BROWNSTEIN, *Am. Soc.* **47**, 177). — Krystallinisch. F: ca. 116° bis 118°.

N-Phenyl-N'-[diphenyl-p-tolyl-methyl]-harnstoff $C_{27}H_{24}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Anilin auf nicht näher beschriebenes 4-Methyl-triphenylmethylisocyanat, das beim Behandeln von 4-Methyl-triphenylacethydroxamsäure-acetat mit alkoh. Kalilauge oder Natriumäthylat neben anderen Produkten entsteht (HURD, BROWNSTEIN, *Am. Soc.* **47**, 178). — Krystalle (aus Äther). F: 213—215°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in Äther und in kaltem Alkohol und Benzol, sehr leicht in Essigester.

3. ***5-Amino-1.3-di-p-tolyl-benzol, 5'-Amino-4.4''-dimethyl-m-terphenyl***[1]***, 3.5-Di-p-tolyl-anilin*** $C_{20}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

NR_2 / $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Strukturformel)

5-Dimethylamino-1.3-di-p-tolyl-benzol, 5'-Dimethylamino-4.4''-dimethyl-m-terphenyl[1]**, N.N-Dimethyl-3.5-di-p-tolyl-anilin** $C_{22}H_{23}N$, s. nebenstehende Formel (R = CH_3). *B.* Aus 2-Methyl-4.6-di-p-tolyl-pyrylium-perchlorat durch Einw. von Dimethylamin in Äther (DIELS, ALDER, *B.* **60**, 721). — Krystalle (aus Acetonitril). F: 106°.

13. Monoamine $C_nH_{2n-23}N$.

1. Amine $C_{20}H_{17}N$.

9-[4-Amino-benzyl]-fluoren $C_{20}H_{17}N = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!> CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

9-[4-Dimethylamino-benzyl]-fluoren $C_{22}H_{21}N = C_{13}H_9 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Reduktion von 9-[4-Dimethylamino-benzyliden]-fluoren mit amalgamiertem Aluminium in

[1]) Bezifferung von m-Terphenyl s. E II 9, 499 Anm.

feuchtem Äther (DE FAZI, *G.* 51 I, 338). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 119—120°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. Gibt keine Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure.

2. Amine $C_{21}H_{19}N$.

3-Amino-1.1-diphenyl-indan, 3-Amino-1.1-diphenyl-hydrinden, 3.3-Diphenyl-hydrindyl-(1)-amin $C_{21}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 3.3-Diphenyl-hydrindon-(1)-oxim mit Natrium und Alkohol (GAGNON, *A. ch.* [10] 12, 318). — Krystallmasse vom Schmelzpunkt 89—93° (aus dem Hydrochlorid durch Behandeln mit Kalilauge, Extraktion mit Äther und Eindampfen); gegen 35° schmelzende Tafeln (aus absol. Methanol); Nadeln von wechselndem Schmelzpunkt (aus wäßr. Methanol). Sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln außer Alkohol. — Das Hydrochlorid liefert bei der Destillation unter 10 mm Druck 3.3-Diphenyl-inden (G., *A. ch.* [10] 12, 331). Gibt mit Benzaldehyd in Äther das Benzylidenderivat (s. u.), mit Paraldehyd bei Siedetemperatur eine Verbindung vom Schmelzpunkt 138—139°; reagiert nicht mit Acetaldehyd (G., *A. ch.* [10] 12, 324). — Hydrochlorid $C_{21}H_{19}N+HCl$. Krystalle (aus Methanol). F: 191—193° (Maquennescher Block) (G., *A. ch.* [10] 12, 320). Schwer löslich in Alkohol und Wasser, leichter in Methanol. — Oxalat $C_{21}H_{19}N+C_2H_2O_4$. Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 238—240° (Maquennescher Block) (G., *A. ch.* [10] 12, 321).

[Formel: C_6H_4 mit —CH(NH$_2$)— und —C(C$_6$H$_5$)$_2$— zu CH$_2$]

Trimethyl-[3.3-diphenyl-hydrindyl-(1)]-ammoniumhydroxyd $C_{24}H_{27}ON = (C_6H_5)_2C_9H_7\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Jodid $C_{24}H_{26}N\cdot I$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Amino-1.1-diphenyl-hydrinden mit Methyljodid in Äther (GAGNON, *A. ch.* [10] 12, 324). F: 174—175° (Maquennescher Block). Leicht löslich in Methanol, löslich in Alkohol und Essigester, unlöslich in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin. Gibt bei kurzem Erhitzen auf 300° 3.3-Diphenyl-inden. Färbt sich an der Luft gelb und gibt Jod ab. Zersetzt sich etwas beim Erwärmen mit Lösungsmitteln.

3-Benzylidenamino-1.1-diphenyl-hydrinden $C_{28}H_{23}N = (C_6H_5)_2C_9H_7\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von 3-Amino-1.1-diphenyl-hydrinden mit Benzaldehyd in Äther (GAGNON, *A. ch.* [10] 12, 323). — Prismen (aus Benzol). F: 180—181°. Löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Ligroin und Schwefelwasserstoff.

3-Acetamino-1.1-diphenyl-hydrinden $C_{23}H_{21}ON = (C_6H_5)_2C_9H_7\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 192—193° (Maquennescher Block) (GAGNON, *A. ch.* [10] 12, 321). Leicht löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Äther und Ligroin.

3-Benzamino-1.1-diphenyl-hydrinden $C_{28}H_{23}ON = (C_6H_5)_2C_9H_7\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 192—193° (Maquennescher Block) (GAGNON, *A. ch.* [10] 12, 322). In der Kälte schwer löslich in Äther, Benzol und Ligroin.

14. Monoamine $C_nH_{2n-25}N$.

1. Amine $C_{20}H_{15}N$.

1. ***9-[4-Amino-phenyl]-anthracen*** $C_{20}H_{15}N$, Formel I.

[Formeln: I. Anthracen mit $C_6H_4\cdot NH_2$ in 9-Stellung; II. Anthracen mit $C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ in 9-Stellung und Cl, Cl]

9-[4-Dimethylamino-phenyl]-anthracen $C_{22}H_{19}N = C_{14}H_9\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Neben 9.10-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-9.10-dihydro-anthracen aus Anthracen-dibromid-(9.10) und Dimethylanilin in Chloroform unter Kühlung (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *R.* 44, 220). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Toluol). F: 258°. Schwer löslich in siedender verdünnter Salzsäure.

4.5-Dichlor-9-[4-dimethylamino-phenyl]-anthracen $C_{22}H_{17}NCl_2$, Formel II. *B.* Neben 1.8.10-Trichlor-anthracen beim Erwärmen von 1.8-Dichlor-anthracen-dichlorid-(9.10) oder 1.8.10-Trichlor-anthracen-dichlorid-(9.10) mit Dimethylanilin auf dem Wasserbad (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *R.* 45, 77, 78). — Gelbliche Tafeln (aus Benzol). F: 294—297°. Die Lösungen zeigen grüne Fluorescenz.

2. ***9-[4-Amino-benzyliden]-fluoren*** $C_{20}H_{15}N = \begin{matrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_4\end{matrix}\!\!>C:CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

9-[4-Dimethylamino-benzyliden]-fluoren $C_{22}H_{19}N = C_{13}H_8:CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Fluoren und 4-Dimethylamino-benzaldehyd in Natriumäthylat-Lösung bei 10-tägigem Aufbewahren (DE FAZI, *G.* 51 I, 337). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 135—136°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Benzol und Eisessig. Gibt mit konz. Schwefel-

säure eine schwache gelbgrüne Färbung. — Liefert bei der Reduktion mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther 9-[4-Dimethylamino-benzyl]-fluoren.

2. Amine $C_{21}H_{17}N$.

1. ***1-Amino-1.1.3-triphenyl-propin-(2)*** $C_{21}H_{17}N = (C_6H_5)_2C(NH_2)\cdot C\vdots C\cdot C_6H_5$. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Benzol bestimmt. — *B.* Als Hauptprodukt beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von 1-Chlor-1.1.3-triphenyl-propin-(2) (E II **5**, 644) in absol. Alkohol (ROBIN, *C. r.* **189**, 254; *A. ch.* [10] **16** [1931], 508). — Krystalle (aus Alkohol). F: 95° bis 96°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und in warmem Alkohol, sehr schwer in Petroläther. — Die freie Base wird beim Erhitzen nur wenig verändert; beim Erhitzen des Hydrochlorids entsteht Rubren (E II **5**, 725) neben anderen Produkten. Gibt beim Kochen mit alkoh. Schwefelsäure 1.1.3-Triphenyl-propen-(1)-on-(3); dieses bildet sich auch (neben harzartigen Produkten) bei der Einw. von salpetriger Säure. — Hydrochlorid. F: 166° bis 167° (Maquennescher Block). Ziemlich leicht löslich in Wasser.

2. ***9-[4-Amino-benzyl]-anthracen*** $C_{21}H_{17}N = C_{14}H_9\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

1.5 - Dichlor - 9 - [4 - dimethylamino-benzyl] - anthracen $C_{23}H_{19}NCl_2$, Formel I. *B.* Aus 1.5-Dichlor-9-brommethyl-anthracen und Dimethylanilin bei Raumtemperatur (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *B.* **59**, 2873). — Gelbe Nadeln (aus Aceton). F: 195°.

I. $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2$ Cl Cl

II. $C_6H_5\cdot CH$ Cl C CH Cl NRR′

3. ***10-Amino-9-benzyliden-9.10-dihydro-anthracen*** $C_{21}H_{17}N = C_6H_5\cdot CH:C<^{C_6H_4}_{C_6H_4}>CH\cdot NH_2$.

1.5 - Dichlor-10-diäthylamino-9-benzyliden-9.10-dihydro-anthracen $C_{25}H_{23}NCl_2$, Formel II (R und R′ = C_2H_5). Zur Konstitution vgl. COOK, *B.* **60**, 2367. — *B.* Durch Kochen von 1.5-Dichlor-10-brom-9-benzyliden-9.10-dihydro-anthracen mit Diäthylamin in Chloroform (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *B.* **60**, 2364). — Krystalle (aus Alkohol). F: 125° (B., C., M.).

1.5 - Dichlor -10- anilino - 9 - benzyliden - 9.10 - dihydro - anthracen $C_{27}H_{19}NCl_2$, Formel II (R = C_6H_5, R′ = H). Zur Konstitution vgl. COOK, *B.* **60**, 2367. — *B.* Durch Erwärmen von 1.5-Dichlor-10-brom-9-benzyliden-9.10-dihydro-anthracen mit Anilin auf dem Wasserbad (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *B.* **60**, 2364). — Nadeln (aus Alkohol). F: 162° (B., C., M.).

15. Monoamine $C_nH_{2n-27}N$.

1. Amine $C_{23}H_{19}N$.

1. ***Amino - diphenyl - α - naphthyl - methan, [Diphenyl-α-naphthyl-methyl]-amin*** $C_{23}H_{19}N = C_{10}H_7\cdot C(C_6H_5)_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Ammoniak auf Diphenyl-α-naphthyl-chlormethan in siedendem Chlorbenzol (DILTHEY, *J. pr.* [2] **109**, 307) oder auf Diphenyl-α-naphthyl-brommethan in Benzol (SCHOEPFLE, *Am. Soc.* **47**, 1471). — Krystalle (aus Benzol oder Äther). F: 168—169° (D.; SCH.). Leicht löslich in Benzol, schwer in Äther, sehr schwer in Alkohol und Petroläther (SCH.). — Gibt bei der Einw. von konz. Schwefelsäure oder Überchlorsäure Diphenyl-α-naphthyl-carbinol (D.). — Das krystallinische Hydrochlorid $C_{23}H_{19}N +$ HCl und das Hydrobromid spalten beim Erhitzen Halogenwasserstoff ab (D.). — Pikrat $C_{23}H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 250—251° (Zers.) (D.).

N-[Diphenyl-α-naphthyl-methyl]-3-nitro-anilin $C_{29}H_{22}O_2N_2 = C_{10}H_7\cdot C(C_6H_5)_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus Diphenyl-α-naphthyl-chlormethan und 3-Nitro-anilin in Benzol (DILTHEY, *J. pr.* [2] **109**, 308). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 173—175°.

2. ***Amino - diphenyl - β - naphthyl - methan, [Diphenyl-β-naphthyl-methyl]-amin*** $C_{23}H_{19}N = C_{10}H_7\cdot C(C_6H_5)_2\cdot NH_2$.

Anilino - diphenyl-β-naphthyl-methan, N-[Diphenyl-β-naphthyl-methyl]-anilin $C_{29}H_{23}N = C_{10}H_7\cdot C(C_6H_5)_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diphenyl-β-naphthyl-chlormethan und Anilin (GOMBERG, SULLIVAN, *Am. Soc.* **44**, 1815). — F: 158,5°.

2. Amine $C_{24}H_{21}N$.

Amino-phenyl-p-tolyl-α-naphthyl-methan, [Phenyl-p-tolyl-α-naphthyl-methyl]-amin $C_{24}H_{21}N = C_{10}H_7\cdot C(C_6H_5)(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot NH_2$.

N-[Phenyl-p-tolyl-α-naphthyl-methyl]-3-nitro-anilin $C_{30}H_{24}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot C(C_6H_5)(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus Phenyl-p-tolyl-α-naphthyl-chlormethan und 3-Nitro-anilin in siedendem Benzol (DILTHEY, *J. pr.* [2] **109**, 314). — Gelbe Krystalle. F: ca. 147—148°. — Liefert mit konz. Schwefelsäure Phenyl-p-tolyl-α-naphthyl-carbinol.

16. Monoamine $C_nH_{2n-29}N$.

1. Amine $C_{24}H_{19}N$.

1.3-Diphenyl-5-[4-amino-phenyl]-benzol (p-Amino-triphenylbenzol) $C_{24}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 1.3-Diphenyl-5-[4-nitro-phenyl]-benzol mit Zinn(II)-chlorid und Chlorwasserstoff in siedendem Eisessig (VORLÄNDER, FISCHER, WILLE, *B.* **62**, 2841). — Blättchen oder Tafeln (aus Alkohol, Äther oder Eisessig). F: 138,5° (korr.). Die amorphe Schmelze ist im unterkühlten Zustand neben den Krystallen haltbar, sie geht beim Erkalten langsam in einen spröden Lack über, der allmählich krystallisiert. Unlöslich in Wasser und in verd. Säuren und Alkalien, schwer löslich in konz. Salzsäure; löst sich in warmer konzentrierter Schwefelsäure mit schwacher violetter Farbe. — Gibt bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in heißem Eisessig Benzoesäure. Bei der Natronschmelze unter Luftzutritt entsteht ein dunkelvioletter Farbstoff. — Hydrochlorid $C_{24}H_{19}N + HCl$. F: ca. 204—206°. Leicht löslich in Methanol und Aceton, sehr schwer in Äther. Wird von Wasser zerlegt.

$C_6H_4 \cdot NH_2$

$C_6H_5 \cdot$ ⬡ $\cdot C_6H_5$

1.3-Diphenyl-5-[4-benzylidenamino-phenyl]-benzol $C_{31}H_{23}N = (C_6H_5)_2C_6H_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1.3-Diphenyl-5-[4-amino-phenyl]-benzol und Benzaldehyd in siedendem Alkohol (VORLÄNDER, FISCHER, WILLE, *B.* **62**, 2843). — Gelbliche Krystalle. F: 151°.

1.3-Diphenyl-5-[4-(4-nitro-benzylidenamino)-phenyl]-benzol $C_{31}H_{22}O_2N_2 = (C_6H_5)_2C_6H_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Gelbe Krystalle (aus Aceton). Dimorph. F: 228° (korr.) (VORLÄNDER, FISCHER, WILLE, *B.* **62**, 2843).

1.3-Diphenyl-5-[4-cinnamylidenamino-phenyl]-benzol $C_{33}H_{25}N = (C_6H_5)_2C_6H_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{:}CH \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_5$. Gelbe Nadeln (aus Aceton). F: 179° (korr.) (VORLÄNDER, FISCHER, WILLE, *B.* **62**, 2843).

Terephthalyliden-bis-[1.3-diphenyl-5-(4-amino-phenyl)]-benzol $C_{56}H_{40}N_2 = (C_6H_5)_2C_6H_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(C_6H_5)_2$. Krystalle (aus Benzol). F: 272° (korr.; unter Rotbraunfärbung) (VORLÄNDER, FISCHER, WILLE, *B.* **62**, 2843). Über das Auftreten zweier krystallin-fester Phasen in der erstarrenden Schmelze vgl. V., F., W. Löslich in Äther und Chloroform, fast unlöslich in Petroläther.

1.3-Diphenyl-5-[4-anisylidenamino-phenyl]-benzol $C_{32}H_{25}ON = (C_6H_5)_2C_6H_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Gelbes Krystallpulver. F: 196—198° (korr.) (VORLÄNDER, FISCHER, WILLE, *B.* **62**, 2843).

1.3-Diphenyl-5-[4-(4-äthoxy-benzylidenamino)-phenyl]-benzol $C_{33}H_{27}ON = (C_6H_5)_2C_6H_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol und Aceton). F: 177° (korr.) (VORLÄNDER, FISCHER, WILLE, *B.* **62**, 2843).

1.3-Diphenyl-5-[4-acetamino-phenyl]-benzol $C_{26}H_{21}ON = (C_6H_5)_2C_6H_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei 5 Min. langem Erwärmen von 1.3-Diphenyl-5-[4-amino-phenyl]-benzol mit Acetanhydrid auf 100° (VORLÄNDER, FISCHER, WILLE, *B.* **62**, 2842). — Prismen (aus Eisessig). Dimorph. F: 244° (korr.). — Wird durch siedende alkoholische Kalilauge erst nach 260 Stdn. verseift.

1.3-Diphenyl-5-[4-diacetylamino-phenyl]-benzol $C_{28}H_{23}O_2N = (C_6H_5)_2C_6H_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei 1-stdg. Erwärmen von 1.3-Diphenyl-5-[4-amino-phenyl]-benzol mit überschüssigem Acetanhydrid auf 100° (VORLÄNDER, FISCHER, WILLE, *B.* **62**, 2842). — Krystalle (aus Eisessig). F: 146° (korr.). Die amorphe Schmelze läßt sich unterkühlen und wird beim Impfen und Erwärmen krystallin. Löslich in Chloroform, Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol. — Gibt bei kurzem Kochen mit alkoh. Kalilauge oder bei mehrtägigem Kochen mit Salzsäure (D: 1,1) 1.3-Diphenyl-5-[4-acetamino-phenyl]-benzol.

2. Amine $C_{25}H_{21}N$.

4-Amino-tetraphenylmethan $C_{25}H_{21}N = (C_6H_5)_3C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (H 1348). *B.* Beim Erhitzen von Triphenylmethyl-anilin mit Zinkchlorid auf 160° (VAN ALPHEN, *R.* **46**, 501). — Gibt bei der Oxydation mit Caroscher Säure in essigsaurer Lösung unter Kühlung mit Eis 4.4'-Bis-triphenylmethyl-azoxybenzol (GOLDSCHMIDT, CHRISTMANN, *A.* **442**, 252).

4-Dimethylamino-tetraphenylmethan $C_{27}H_{25}N = (C_6H_5)_3C \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Triphenylcarbinol mit Dimethylanilin in Eisessig (FISCHER, LUCKMANN, *H.* **115**, 92). —

Krystalle (aus Aceton). F: 208°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in Essigester, Aceton und Eisessig, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Äther, Petroläther und Wasser. Löst sich in konz. Schwefelsäure beim Erwärmen mit gelber Farbe.

4-Anilino-tetraphenylmethan $C_{31}H_{25}N = (C_6H_5)_3C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_5$ (E I 560). *B.* Durch Erwärmen von Diphenylamin mit Triphenylchlormethan in wasserfreiem Pyridin auf dem Wasserbad (HELFERICH, MOOG, JÜNGER, *B.* 58, 875, 885). — Nadeln (aus Toluol). F: 240°. Unlöslich in Methanol, Alkohol, Aceton und Petroläther, sehr schwer löslich in Ligroin und Eisessig, in der Wärme leicht löslich in Chloroform, Benzol, Essigester, Toluol und Nitrobenzol. — Wird von konz. Schwefelsäure langsam unter Veränderung gelöst.

3. Amine $C_{26}H_{23}N$.

4-Amino-3-methyl-tetraphenylmethan $C_{26}H_{23}N$, Formel I. Zur Konstitution vgl. HARDY, *Soc.* **1929**, 1008; IDDLES, HUSSEY, *Am. Soc.* **63** [1941], 2768. — *B.* Beim Kochen von Triphenylcarbinol mit o-Toluidinhydrochlorid in Eisessig (VAN ALPHEN, *R.* **46**, 502) oder mit o-Toluidin und konz. Salzsäure in Eisessig (H.). Beim Erhitzen von Triphenylmethyl-o-toluidin mit Zinkchlorid auf 170° (VAN A., *R.* **46**, 504). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder Tetrachlorkohlenstoff). F: 216° (VAN A.), 216—217° (H.). Sehr schwer löslich in verd. Alkohol (VAN A.). — Gibt beim Diazotieren und Umsetzen mit Kupfer(I)-chlorid-Lösung 4-Chlor-3-methyl-tetraphenylmethan (H.).

4. Amine $C_{27}H_{25}N$.

4-Amino-3.5-dimethyl-tetraphenylmethan $C_{27}H_{25}N$, Formel II. *B.* Beim Kochen von Triphenylcarbinol mit 2-Amino-m-xylol-hydrochlorid und etwas konz. Salzsäure in Eisessig (BATTEGAY, KAPPELER, *Bl.* [4] **35**, 994). — Nadeln (aus Alkohol). F: 177°. Sehr leicht löslich in Eisessig, Chloroform und Benzol, etwas schwerer in Alkohol und Äther. — $C_{27}H_{25}N + HCl$. F: 277—278°. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

I. $(C_6H_5)_3C\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH_2$ II. $(C_6H_5)_3C\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot NH_2$ III. (Anthracen-Gerüst mit C_6H_5, Cl, Cl, $C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$)

4-p-Toluolsulfonylamino-3.5-dimethyl-tetraphenylmethan $C_{34}H_{31}O_2NS = (C_6H_5)_3C\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-3.5-dimethyl-tetraphenylmethan-hydrochlorid und p-Toluolsulfochlorid in Pyridin auf dem Wasserbad (BATTEGAY, KERN, *Bl.* [4] **41**, 1340). — Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 280—281°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln außer Nitrobenzol.

4-[p-Toluolsulfonyl-nitrosamino]-3.5-dimethyl-tetraphenylmethan $C_{34}H_{30}O_3N_2S = (C_6H_5)_3C\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot N(NO)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung und N_2O_4 in trockenem Tetrachlorkohlenstoff (BATTEGAY, KERN, *Bl.* [4] **41**, 1341). — Gelbliche Krystalle (aus Benzol + Alkohol). Zersetzt sich bei schnellem Erhitzen zwischen 110° und 120°. Sehr leicht löslich in Benzol.

17. Monoamine $C_nH_{2n-33}N$.

1. Amine $C_{26}H_{19}N$.

1.5-Dichlor-9-phenyl-10-[4-dimethylamino-phenyl]-anthracen $C_{28}H_{21}NCl_2$, Formel III. *B.* Beim Kochen von 1.5.9.10-Tetrachlor-9-phenyl-9.10-dihydro-anthracen mit Dimethylanilin in Chloroform (BARNETT, MATTHEWS, *B.* **59**, 677). — Gelbe Nadeln (aus Pyridin + Alkohol). F: 232°.

2. Amine $C_{27}H_{21}N$.

1. ***Amino-phenyl-di-α-naphthyl-methan, [Phenyl-di-α-naphthyl-methyl]-amin*** $C_{27}H_{21}N = C_6H_5\cdot C(C_{10}H_7)_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von Phenyl-di-α-naphthyl-brommethan in Benzol (SCHOEPFLE, *Am. Soc.* **47**, 1471). — Krystalle (aus Äther). F: 164—165°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Äther, schwer in Petroläther und Alkohol.

2. ***10-[4-Amino-phenyl]-9-benzyliden-9.10-dihydro-anthracen*** $C_{27}H_{21}N = C_6H_5\cdot CH:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}>CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

1.5-Dichlor-10-[4-dimethylamino-phenyl]-9-benzyliden-9.10-dihydro-anthracen $C_{29}H_{23}NCl_2$, Formel IV. Zur Konstitution vgl. COOK, *B.* **60**, 2367. — *B.* Durch Erwärmen von 1.5-Dichlor-10-brom-9-benzyliden-9.10-dihydro-anthracen mit Dimethylanilin auf dem Wasserbad (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *B.* **60**, 2364). — Krystalle (aus Pyridin + Alkohol). F: 237—238° (B., C., M.).

IV. [Strukturformel: $C_6H_5\cdot CH$, C, Cl, CH, Cl, $C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$] V. [Strukturformel: NH_2]

18. Monoamine $C_nH_{2n-37}N$.

1. Amine $C_{28}H_{19}N$.

10-Amino-dianthranyl-(9.9'), ms-Dianthrylamin $C_{28}H_{19}N$, Formel V, ist desmotrop mit 10-Imino-9.10-dihydro-dianthranyl-(9.9') $C_{14}H_9\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}>C:NH$, E II **7**, 521.

2. Amine $C_{31}H_{25}N$.

Amino-phenyl-bis-p-diphenylyl-methan, [Phenyl-bis-p-diphenylyl-methyl]-amin $C_{31}H_{25}N = C_6H_5\cdot C(C_6H_4\cdot C_6H_5)_2\cdot NH_2$. Ausbreitung auf wäßr. Calciumchlorid-Lösung: HARKINS, MORGAN, *Pr. nation. Acad. USA.* **11**, 638, 641; *C.* **1926** I, 1950; H., *C.* **1928** II, 229.

19. Monoamine $C_nH_{2n-39}N$.

1.3-Diphenyl-1-α-naphthyl-3-[4-dimethylamino-phenyl]-allen $C_{33}H_{27}N = C_{10}H_7\cdot C(C_6H_5):C:C(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. Eine als „Isomeres des 1.3-Diphenyl-1-α-naphthyl-3-[4-dimethylamino-phenyl]-allens" bezeichnete Verbindung $C_{33}H_{27}N$ s. bei 4-Dimethylamino-benzophenon, Syst. Nr. 1873. [BEHRLE]

Register[1]).

A.

[1]) Gleichzeitig Register für Band 12 des Hauptwerkes und den entsprechenden Teil des Ergänzungswerkes I (Band 11/12, S. 113—608). Vgl. E II 9, 744 Anm.

B.

Bis- s. a. Di-

Bis- s. a. Di-

C.

D.

Di- s. a. Bis-

Di- s. a. Bis-

Di- s. a. *Bis-*

Di- s. a. Bis-

Di- s. a. Bis-

Di- s. a. Bis-

Di- s. a. Bis-

G.

H.

I.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

X.

Z.

Nachträge und Berichtigungen.

Ergänzungswerk II Band 2.

Seite 655 Zeile 21 v. o. statt „(Syst. Nr. 1908)“ lies „(Syst. Nr. 1909)“.

Ergänzungswerk II Band 3/4.

Seite 384 Zeile 19 v. o. nach der Konfigurationsformel füge ein „[identisch mit „d-Manno-octarsäure“ von PEIRCE (*J. biol. Chem.* **23**, 329; E I **3**, 205); vgl. dazu KILIANI, *B.* **61**, 1156]“.

„ 515 „ 26—27 v. o. statt „*Trans. roy. Soc. Edinb.*“ lies „*Pr. roy. Soc. Edinburgh*“.

Ergänzungswerk II Band 5.

Seite 177 Zeile 20—21 v. o. statt „neben Azoxybenzol, Hydrazobenzol und Anilin größere Mengen Azobenzol“ lies „Anilin und Azobenzol“.

„ 260 „ 15 v. o. statt „4-Nitro-2-hydroxylamino-toluol“ lies „2-Nitro-4-hydroxylamino-toluol“.

„ 506 „ 27 v. o. ist zu streichen.

Ergänzungswerk II Band 7.

Seite 351 Zeile 14 v. o. vor „167)“ füge zu „144,“.

„ 357 „ 21 v. o. statt „N.N′-Dibenzyl-hydrazin “lies „N.N′-Dibenzhydryl-hydrazin“.

„ 507 „ 19 v. u. statt „***1(CO).9-Benzoylen-phenanthren***“ lies „***1(CO).10-Benzoylen-phenanthren***“.

„ 694 „ 15 v. u. statt „4 (oder 5)-“ lies „5 (oder 4)-“.

Ergänzungswerk II Band 8.

Seite 42 Zeile 30—29 v. u. statt „auf Grund älterer Literatur als o-Methoxy-benz-anti-aldoxim bezeichnet)“ lies „als Salicylaldehyd-methyl-äther-oxim beschrieben)“.

„ 43 „ 2—3 v. o. streiche den Passus „(H 49 ··········· bezeichnet)“.

„ 489 „ 5 v. o. statt „$[Cr(NH_3)_6](C_{14}H_7O_4)_2$“ lies „$[Cr(NH_3)_6](C_{14}H_7O_4)_3$“.

Ergänzungswerk II Band 9.

Seite 116 Zeile 24 v. o. statt „eine bei 220° (20 mm) siedende Base“ lies „Dimethylamino-methyl-benzyl-carbinol“.

„ 131 „ 22—23 v. o. statt „7-Methyl-1-phenyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol“ lies „7-Methyl-2-phenyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol“.

„ 642 „ 25 v. o. statt „nicht näher beschriebenes“ lies „bei 239° schmelzendes“.

„ 807 2. Spalte Zeile 4 v. u. statt „(E I 81)“ lies „(H 81)“.

„ 434 Zeile 32 v. u. statt „1.3-Dimethyl-cyclohexen-tricarbonsäure-(1.2.3)“ lies „1.3-Dimethyl-cyclohexan-tricarbonsäure-(1.2.3)“.

Ergänzungswerk II Band 10.

Seite 632 Zeile 8—7 v. u. statt „5-[β-Methyl-β-phenyl-hydrazino]-2-oxy-3.5 (oder 1.4)-dihydro-terephthalsäure-diäthylester“ lies „5-[β-Methyl-β-phenyl-hydrazino]-2-oxy-2.5 (oder 1.4)-dihydro-terephthalsäure-diäthylester“.

Ergänzungswerk II Band 11.

Seite 267 1. Spalte Zeile 9 v. u. statt „(H 414)“ lies „233, 235 (H 414; E I 107)“.

Hauptwerk Band 12.

Seite 929 Zeile 1 v. o. Die als [α-Phenylimino-benzyl]-thiobenzoyl-p-toluidin aufgefaßte Verbindung ist vermutlich analog dem entsprechenden Anilin-Derivat (E II 12, 159) als α-Phenylimino-α'-p-tolylimino-dibenzylsulfid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot S \cdot C(C_6H_5):N \cdot C_6H_5$ zu formulieren.

Ergänzungswerk II Band 12.

Seite 25 Zeile 1 v. o. statt „von 5-Oxy-2.2.3.3-tetramethyl-cyclopentylamin B“ lies „der beiden diastereoisomeren 5-Oxy-2.2.3.3-tetramethyl-cyclopentylamine“.

„ 103 „ 18 v. u. nach „1925 I, 659).“ füge zu „Gibt beim Erwärmen mit Triphenylchlormethan und Pyridin auf dem Wasserbad 4-Anilino-tetraphenylmethan (HELFERICH, MOOG, JÜNGER, *B.* 58, 875, 885).“

„ 117 „ 1 v. o. statt „*B.* 57, 1082“ lies „*B.* 57, 2082“.

„ 191 „ 11 v. u. nach „$\cdot C_{15}H_{25}$“ füge ein „(H 327)“.

„ 200 vor Zeile 12 v. u. schalte ein „**Carbanilsäureester (Phenylurethan) des 4-Methoxy-2.5-dimethyl-β-phenäthylalkohols** $C_{18}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CH_3$. Nadeln (aus Benzin). F: 110° (CLEMO, HAWORTH, WALTON, *Soc.* 1929, 2379).“

„ 253 Zeile 13 v. o. nach „$\cdot CO \cdot CH_3$“ füge ein „(H 490)“.

„ 19 v. o. nach „CCl_3“ füge ein „(vgl. H 491)“.

„ 326 „ 28 v. o. nach „$\begin{matrix}C\\OC\end{matrix}\!\!>C_8H_{14}$“ füge ein „(vgl. E I 305)“.

„ 426 „ 25 v. u. nach „CH_3“ füge ein: „(E I 371)“.

Hauptwerk Band 14.

Seite 92 Textzeile 24—23 v. u. Die Absorptionsmessungen von KRÜSS sind in alkoh. Lösung ausgeführt worden.

Ergänzungswerk I Band 13/14.

Seite 137 Textzeile 28—25 v. u., 21—18 v. u., 11—8 v. u. und 3—1 v. u. sind zu streichen.

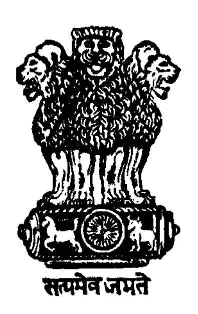
Hauptwerk Band 20.

Seite 209 Zeile 31 v. o. statt „$C_{15}H_{14}O_{11}N_4S_3$“ lies „$C_{18}H_{14}O_{11}N_4S_3$“.

Hauptwerk Band 28 (General-Sachregister).

Seite 784 2. Spalte Zeile 16 v. u. statt „— sulfonylnaphthenylamin“ lies „— sulfonylnaphthylamin“.

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg


सत्यमेव जयते